

# Ethenolyse von Naturkautschuk und Altreifengranulat

Entwicklung eines effizienten Katalyse-Systems zur Umsetzung von trisubstituierten Olefinen mittels Ethenolyse-Reaktion



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

**Dissertation**

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Stefanie Wolf**

aus Worms

Referent: Prof. Dr. Herbert Plenio

Korreferent: Prof. Dr. Markus Busch

Tag der Einreichung: 17.12.2012

Tag der mündlichen Prüfung: 11.02.2013

Darmstadt 2013

**D 17**



---

Die vorliegende Arbeit wurde am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Herbert Plenio in der Zeit vom 01. November 2008 bis 15. April 2012 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht oder zur Veröffentlichung angenommen:

1. Stefanie Wolf, Herbert Plenio, "Facile synthesis of  $[(NHC)(NHC_{ewg})RuCl_2(CHPh)]$  complexes", *Journal of Organometallic Chemistry* **2010**, 695, 2418-2422.
  2. Stefanie Wolf, Herbert Plenio, "On the ethenolysis of natural rubber and squalene", *Green Chemistry* **2011**, 13, 2008.
  3. Stefanie Wolf, Herbert Plenio, "Method for ethenolysis of polyterpenes and decomposition products derived from same", *Europäische Patentanmeldung* **2010**, EP2468703.
  4. Stefanie Wolf, Herbert Plenio, "On the ethenolysis of end-of-life tire granulates", *Green Chemistry* **2012**, zur Veröffentlichung angenommen.
-








*meinen Eltern*





---

*Wem zu glauben ist, redlicher Freund, das kann ich Dir sagen:*

*Glaube dem Leben; es lehrt besser als Redner und Buch.*

*Wilhelm Busch*

---

---

---

## *Danksagung*

Herrn Prof. Dr. Herbert Plenio gilt mein Dank für die interessante Themenstellung und die gute Betreuung meiner Arbeit, sowie wertvolle Anregungen und Ratschläge.

Allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit und die gute Arbeitsatmosphäre: Herrn Dr.-Ing. Markus an der Heiden, Herrn Dr. rer. nat. Christoph Fleckenstein, Herrn Dr.-Ing. Steffen Leuthäuser, Herrn Dr.-Ing. Dirk Schoeps, Herrn Dr. rer. nat. Volodymyr Sashuk, Herrn Dr.-Ing. Tim Vorfalt, Herrn Dipl.-Ing. Marc Schilz, Herrn Dipl. Chem. Vasco Thiel, Frau Dipl.-Ing. Heike Jansohn, Frau Dipl.-Ing. Natalie Peschek, Herrn M. Sc. Roman Savka, Frau M. Sc. Jetmire Mersini, Herrn M. Sc. Pavlo Kos, Herrn Dipl. Chem. Andreas Hegelein.

Frau Ellen Pfeiffer danke ich für ihre stets gute Laune sowie ihre große Hilfsbereitschaft.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dipl.-Ing. Katrin Sondergeld und Herrn Dr. rer. nat. Lars Peeck. Vielen Dank für Eure Freundschaft und Unterstützung.

Meiner Familie und all meinen Freunden danke ich für die Motivation, den Spaß und den nötigen Ausgleich: Danke, dass Ihr mein Leben bereichert.

Meinen Eltern und meinem Freund Martin gilt mein besonderer Dank für die stetige Unterstützung und den Rückhalt während meiner Studien- und Promotionszeit.

---



## INHALTSVERZEICHNIS


1 EINLEITUNG .....	1
1.1 DIE OLEFINMETATHESE .....	1
1.1.1 VARIANTEN DER OLEFINMETATHESE .....	2
1.1.2 KATALYSATOREN FÜR DIE OLEFINMETATHESE.....	4
1.1.2.1 KATALYSATOREN AUF BASIS VON MOLYBDÄN UND WOLFRAM .....	4
1.1.2.2 KOMPLEXE AUF BASIS VON RUTHENIUM.....	5
1.1.2.2.1 RUTHENIUM-PHOSPHIN-KOMPLEXE .....	5
1.1.2.2.2 GRUBBS-KOMPLEXE ERSTER UND ZWEITER GENERATION.....	7
1.1.2.2.3 GRUBBS-HOVEYDA-KOMPLEXE.....	8
1.1.2.2.4 GRUBBS-KOMPLEXE DRITTER GENERATION .....	9
1.1.2.2.5 SYMMETRISCHE RUTHENIUM-BIS-NHC-KOMPLEXE .....	10
1.1.2.2.6 RUTHENIUM-BIS-NHC-KOMPLEXE .....	12
1.1.2.2.7 RUTHENIUM-BIS-NHC-KOMPLEXE NACH PLENIO, SASHUK UND PEECK ..	14
1.1.2.2.7.1 BESTIMMUNG DER KATALYTISCHEN AKTIVITÄT DER [RuCl <sub>2</sub> (NHC)(NHC <sub>ewg</sub> )(CHPh)]-KOMPLEXE.....	16
1.1.2.2.7.2 BESTIMMUNG DER KATALYTISCHEN AKTIVITÄT DER [RuCl <sub>2</sub> (NHC)(NHC <sub>ewg</sub> )(Ind)]- KOMPLEXE .....	17
1.1.3 MECHANISMUS DER OLEFINMETATHESE .....	18
1.1.3.1 MECHANISMUS DER OLEFINMETATHESE NACH CHAUVIN .....	18
1.1.3.2 MECHANISMUS DER OLEFINMETATHESE NACH GRUBBS .....	19
1.1.3.3 MECHANISMUS DER OLEFINMETATHESE BEI EINSATZ VON GRUBBS- HOVEYDA-KOMPLEXEN .....	20
1.2 NACHWACHSENDE ROHSTOFFE.....	23
1.2.1 STOFFLICH GENUTZTE NACHWACHSENDE ROHSTOFFE.....	25
1.2.1.1 HOLZ .....	26
1.2.1.2 PFLANZENÖLE.....	27
1.2.1.3 WEITERE STOFFKLASSEN UND DEREN VERWENDUNG ALS NACHWACHSENDE ROHSTOFFE.....	28
1.2.2 TERPENE.....	29
1.2.2.1 NATURKAUTSCHUK.....	32
1.3 METATHESE VON UNGESÄTTIGTEN FETTSÄUREN SOWIE FETTSÄUREMETHYLESTERN .....	35

2 AUFGABENSTELLUNG .....	40
2.1 VEREINFACHTE SYNTHESEROUTE ZUR DARSTELLUNG VON [RuCl <sub>2</sub> (NHC)(NHC <sub>EWG</sub> )(CHPh)]-KOMPLEXEN .....	40
2.2 ETHENOLYSE VON NACHWACHSENDEN ROHSTOFFEN .....	42
3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....	44
3.1 VEREINFACHTE SYNTHESEROUTE ZUR DARSTELLUNG VON [RuCl <sub>2</sub> (NHC)(NHC <sub>EWG</sub> )(CHPh)]-KOMPLEXEN .....	44
3.1.1 HERKÖMMLICHE ROUTE ZUR DARSTELLUNG VON [RuCl <sub>2</sub> (NHC)(NHC <sub>ewg</sub> )(CHPh)]-KOMPLEXEN .....	44
3.1.2 EFFIZIENTERE SYNTHESEROUTE ZUR DARSTELLUNG VON [RuCl <sub>2</sub> (NHC)(NHC <sub>ewg</sub> )(CHPh)]-KOMPLEXEN .....	46
3.1.3 CYCLOVOLTAMMETRISCHE VERMESSUNG DER UNGESÄTTIGTEN [RuCl <sub>2</sub> (NHC)(NHC <sub>ewg</sub> )(CHPh)]-KOMPLEXE 56 a-f .....	49
3.1.4 ERMITTLUNG DER KATALYTISCHEN AKTIVITÄT DER UNGESÄTTIGTEN [RuCl <sub>2</sub> (NHC)(NHC <sub>ewg</sub> )(CHPh)]-KOMPLEXE 56 a-f IN DER RCM-REAKTION .....	51
3.1.5 UNTERSUCHUNG DER DISSOZIATIONSEIGENSCHAFTEN DER [RuCl <sub>2</sub> (NHC)(NHC <sub>ewg</sub> )(CHPh)]-KOMPLEXE 56 a-f .....	54
3.2 ETHENOLYSE REAKTIONEN .....	58
3.2.1 ETHENOLYSE VON ÖLSÄUREMETHYLESTER .....	58
3.2.2 ETHENOLYSE VON SQUALEN .....	62
3.2.3 ETHENOLYSE VON NATURKAUTSCHUK .....	68
3.2.4 ETHENOLYSE VON ALTREIFENGRANULAT .....	73
3.2.4.1 VARIATION DER PARTIKELGRÖÖE DES EINGESETZTEN ALTREIFENGRANULATES .....	77
3.2.4.2 VARIATION DES KATALYSATORS IN DER ETHENOLYSE VON ALTREIFENGRANULAT .....	78
3.2.4.3 VARIATION DER REAKTIONSTEMPERATUR IN DER ETHENOLYSE VON ALTREIFENGRANULAT .....	79
3.2.4.4 VARIATION DER KATALYSATORBELADUNG IN DER ETHENOLYSE VON ALTREIFENGRANULAT .....	80
3.2.4.5 VARIATION DER REAKTIONSZEIT IN DER ETHENOLYSE VON ALTREIFENGRANULAT .....	81

3.2.4.6 VARIATION DES VULKANISATIONSGRADES IN DER ETHENOLYSE VON ALTREIFENGRANULAT .....	82
3.2.4.7 CHARAKTERISIERUNG DER PRODUKTE DER ETHENOLYSE VON ALTREIFENGRANULAT .....	84
3.2.4.8 ZWEISTUFIGE ETHENOLYSE VON ALTREIFENGRANULAT .....	87
3.3 POLYMERISATION DER PRODUKTE DER ETHENOLYSE VON ALTREIFENGRANULAT .....	88
3.3.1 ACYCLISCHE DIEN METATHESE POLYMERISATION DER PRODUKTE DER ETHENOLYSE VON ALTREIFENGRANULAT .....	88
3.3.2 ZIEGLER NATTA POLYMERISATION DER PRODUKTE DER ETHENOLYSE VON ALTREIFENGRANULAT .....	90
4 ZUSAMMENFASSUNG .....	93
4.1 VEREINFACHTE SYNTHESEROUTE ZUR DARSTELLUNG VON [RuCl <sub>2</sub> (NHC)(NHC <sub>EWG</sub> )(CHPh)]-KOMPLEXEN .....	95
4.2 ETHENOLYSE NACHWACHSENDER ROHSTOFFE .....	97
5 EXPERIMENTAL PART .....	101
5.1 GENERAL EXPERIMENTAL .....	101
5.2 SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION .....	102
5.2.1 SYNTHESIS OF RU-KOMPLEXES .....	102
5.2.1.1 SYNTHESIS OF [RuCl <sub>2</sub> (IXyl)(PPh <sub>3</sub> )CHPh]-COMPLEX 61 .....	102
5.2.1.2 GENERAL PROCEDURE FOR THE PREPARATION OF COMPLEXES 27 AND 56 .....	103
5.2.1.2.1 (Cl, Cl <sup>iPr</sup> ) Ru-COMPLEX 56 a .....	104
5.2.1.2.2 (Cl, Cl <sup>MeiPr</sup> ) Ru-COMPLEX 56 b .....	104
5.2.1.2.3 (CN, CN <sup>MeMe</sup> ) Ru-COMPLEX 56 c .....	105
5.2.1.2.4 (H, NO <sub>2</sub> <sup>MeiPr</sup> ) Ru-COMPLEX 56 d .....	106
5.2.1.2.5 (H, H <sup>MeMe</sup> ) Ru-COMPLEX 56 e .....	106
5.2.1.2.6 (H, H <sup>MeiPr</sup> ) Ru- COMPLEX 56 f .....	107
5.2.1.2.7 (H, H <sup>MeMe</sup> ) Ru- COMPLEX 27 a .....	108
5.2.1.2.8 (Cl, Cl <sup>EtEt</sup> ) Ru- COMPLEX 27 e .....	109
5.2.1.2.9 (Cl, Cl <sup>MeiPr</sup> ) Ru- COMPLEX 27 f .....	109
5.2.1.2.10 (H, NO <sub>2</sub> <sup>MeiPr</sup> ) Ru-COMPLEX 27 h .....	110

5.2.1.3 SCREENING OF THE CATALYTIC ACTIVITY OF COMPLEXES 56 a-f IN RCM- REACTIONS .....	110
5.2.1.4 PYRIDINE EXCHANGE EXPERIMENTS .....	111
5.3 ETHENOLYSIS REACTIONS.....	117
5.3.1 GENERAL PROCEDURE FOR THE ETHENOLYSIS OF METHYLOLEATE 54 .....	117
5.3.2 ETHENOLYSIS OF NATURAL RUBBER 46 AND SQUALENE 43 .....	117
5.3.2.1 GENERAL PROCEDURE FOR SQUALENE 43 ETHENOLYSIS (CATALYST SCREENING) .....	118
5.3.2.2 GENERAL PROCEDURE FOR THE ETHENOLYSIS OF NATURAL RUBBER 46 AND LIQUID NATURAL RUBBER 79 (CATALYST SCREENING).....	123
5.3.2.3 ETHENOLYSIS OF NATURAL RUBBER 46 (5 g SCALE).....	124
5.3.3 ETHENOLYSIS OF TIRE RUBBER GRANULATE 75/76 .....	127
5.3.3.1 GENERAL PROCEDURE FOR THE ETHENOLYSIS OF TIRE RUBBER (SCREENING OF REACTION CONDITIONS) .....	127
5.3.3.2 DETERMINATION OF THE AVERAGE SIZE OF OLIGOISOPRENES OBTAINED FROM ETHENOLYSIS OF TIRE RUBBER .....	128
5.3.3.3 ETHENOLYSIS OF TIRE RUBBER (SCREENING OF REACTION CONDITIONS) .....	129
5.3.3.3.1 VARIATION OF PARTICLE SIZE .....	129
5.3.3.3.2 VARIATION OF CATALYST .....	129
5.3.3.3.3 VARIATION OF CATALYST LOADING .....	130
5.3.3.3.4 VARIATION OF REACTION-TEMPERATURE.....	130
5.3.3.3.5 VARIATION OF STATE OF CURE.....	131
5.3.3.3.6 COMPARISON OF 3 DIFFERENT WORK-UP-PROCEDURES .....	131
5.3.3.3.7 VARIATION OF REACTION-TIME.....	132
5.3.3.4 OPTIMIZED TWO-STEP ETHENOLYSIS OF TIRE RUBBER GRANULATE (0 – 0.5 mm) USING CATALYST 28 f .....	132
5.3.3.5 OPTIMIZED TWO-STEP ETHENOLYSIS OF TIRE RUBBER GRANULATE (0 – 0.5 mm) USING CATALYST 17 .....	135
5.4 POLYMERISATION OF THE PRODUCTS OF THE ETHENOLYSIS OF TIRE RUBBER GRANULATE.....	138
5.4.1 ADMET-REACTIONS .....	138
5.4.2 ZIEGLER-NATTA-POLYMERISATIONS.....	138





---

6 LITERATURVERZEICHNIS.....	139
7 ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....	145

---

## Abkürzungsverzeichnis

<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl
ADMET	Acyclische Dien Metathese Polymerisation
bs	Broad Singulett
CM	Kreuzmetathese
COD	Cyclooctadien
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
DCM	Dichlormethan
DEDAM	Diethyldiallylmalonat
E <sub>1/2</sub>	Halbstufenpotential
Et	Ethyl
EU	Europäische Union
ewg	elektronenziehende Gruppe(n)
FAME	Fatty Acid Methyl Ester
FC	Ferrocen
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde(n)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
ICP-OES	Inductively coupled plasma – atomic emission spectroscopy
IMes	<i>N,N'</i> -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolinylden
IXyl	<i>N,N'</i> -Bis(2,6-dimethylphenyl)-imidazolylden
Ind	Indenyliden

k	Geschwindigkeitskonstante
L	Ligand
LKW	Lastkraftwagen
LNR	Liquid Natural Rubber
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
NBR	Butadien-Acrylnitril-Kautschuk
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NR	Natural Rubber / Naturkautschuk
Ph	Phenyl
PHB	Polyhydroxybuttersäure
phr	Parts per hundred rubber
PKW	Personenkraftwagen
PLA	Polymilchsäure
ppm	Parts per million
Py	Pyridin
R	Rest
RCM	Ringschlussmetathese
ROM	Ringöffnende Metathese
ROMP	Ringöffnende Metathese Polymerisation
s	Singulett
SIMes	<i>N,N'</i> -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolinyliden
SIPr	<i>N,N'</i> -Bis(2,6-diisopropyl)-2-imidazolidinyliden
SM	Selbstmetathese
t	Triplett

---

TEP	Tolman Electronic Parameter
THF	Tetrahydrofuran
TLC	Thin Layer Chromatography
Tol	Toluol
TON	Turn Over Number
UV	Ultraviolett
VIS	Visible
WPC	Wood Plastic Composite
q	Quartett
z. Bsp.	zum Beispiel

---

# 1 Einleitung

## 1.1 Die Olefinmetathese

Die Olefinmetathese stellt ein wichtiges Werkzeug zur Bildung von C-C-Bindungen dar.<sup>1</sup> Für die Aufklärung des Mechanismus sowie die Entwicklung leistungsstarker Katalysatoren erhielten *Chauvin*, *Grubbs* und *Schrock* 2005 den Nobelpreis für Chemie.<sup>2-4</sup>

Unter dem griechischen Wort „Metathesis“ versteht man im Allgemeinen eine Umlagerung, im Falle der Olefinmetathese einen reversiblen, katalytischen Austausch von Alkyldeneinheiten zwischen zwei Olefinen. Es können sowohl terminale als auch interne Olefine eingesetzt werden.<sup>5, 6</sup>

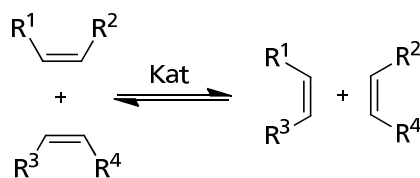


Abbildung 1: Grundprinzip der Olefinmetathese.

Man erhält statistische Produktgemische, da die Metathese von acyclischen Olefinen fast energieneutral verläuft.

### 1.1.1 Varianten der Olefinmetathese

Man unterscheidet zahlreiche Varianten der Olefinmetathese-Reaktion, Abbildung 2 zeigt die wichtigsten Vertreter.

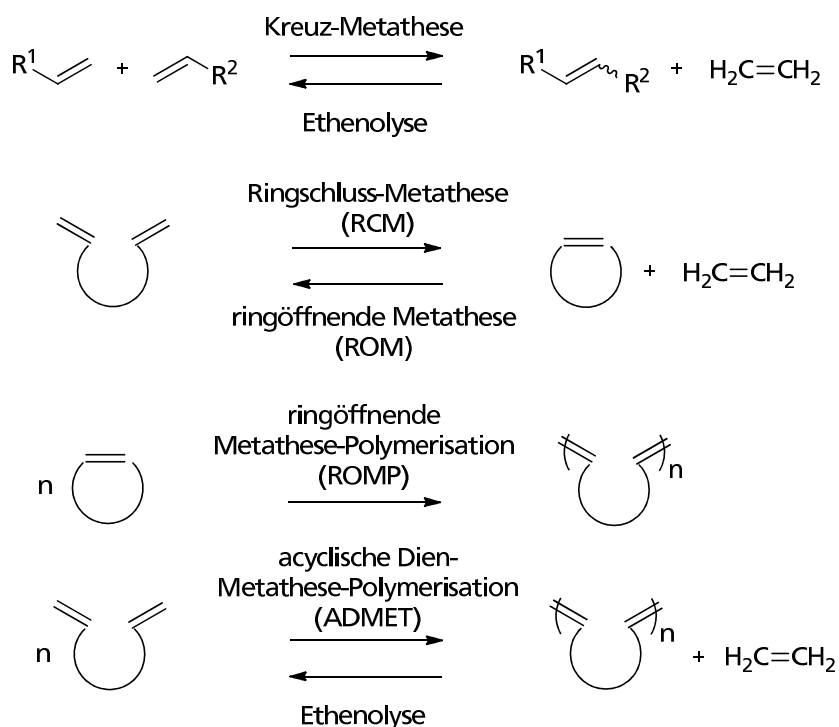


Abbildung 2: Wichtige Varianten der Olefinmetathese.<sup>7</sup>

Unter *Kreuzmetathese* (CM) versteht man den Austausch der Alkylidengruppen zweier Olefine. Neben den gewünschten Produkten können durch *Selbstmetathese* (SM) Homokupplungsprodukte entstehen. Neuere Katalysatorsysteme erzielen sehr hohe Selektivitäten zugunsten der gewünschten Produkte sowie der gewünschten Doppelbindungsgeometrie.<sup>6, 8</sup> Setzt man  $\alpha$ -Olefine ein, so lässt sich durch Entfernen von Ethen das Gleichgewicht vollständig auf die Produktseite verschieben. Technisch findet die Kreuzmetathese unter anderem im Phillips-Triolefin<sup>®</sup>-Prozess<sup>9</sup> sowie im Shell-Higher-Olefin<sup>®</sup>-Prozess<sup>10</sup> Anwendung.

---

Die Reaktion interner Olefine mit Ethen zu  $\alpha$ -Olefinen wird durch erhöhten Ethendruck ebenfalls zur fast vollständigen Umsetzung gebracht. Dieser Prozess wird als *Ethenolyse* bezeichnet.

Die *Ringschluss-Metathese* (RCM) stellt eine intramolekulare Variante der Olefinmetathese dar, bei der ein acyclisches Edukt zu einem ringförmigen Produkt umgesetzt wird. Die Triebkraft der Reaktion liegt in der Freisetzung eines leichtflüchtigen Nebenproduktes, zumeist Ethen. Sie stellt eine elegante Möglichkeit der Synthese von kleinen bis mittleren Ringen dar und ist die heutzutage wohl meist genutzte Variante der Olefinmetathese in der organischen Synthesechemie.<sup>11-15</sup> Ab einer Ringgröße von C<sub>7</sub> stehen die RCM-Produkte in Konkurrenz zu den entsprechenden ADMET-Produkten.<sup>16</sup> Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen kann diese Nebenreaktion aber weitgehend unterdrückt werden.<sup>17</sup>

Die Rückreaktion der RCM ist die *Ringöffnende Metathese* (ROM). Hierbei werden ringförmige Substrate durch den Umsatz mit Ethen zu den entsprechenden terminalen Dienen umgesetzt.

Die Metathese cyclischer Olefine, die unter Ringöffnung verläuft und in eine Polymerisation einmündet wird als *Ringöffnende Metathese Polymerisation* (ROMP) bezeichnet. Die ROMP cyclisch gespannter Olefine führt zu Polymeren, den sogenannten Polyalkenameren. Polyalkenamere sind ungesättigte Elastomere, die vulkanisierbar sind. Die Triebkraft dieser Reaktion ist der Verlust an Ringspannung, weshalb sie praktisch irreversibel verläuft. Es können nur gespannte Olefine wie Norbornene, Cyclopenten oder Cycloocten eingesetzt werden. Industriell wird die ROMP-Reaktion beispielsweise zur Synthese von Polynorbornenen mittels Norsorex<sup>®</sup>-Prozess oder bei der Herstellung von Vestenamer<sup>®</sup>, einem Polycycloocten, durch Evonik eingesetzt.<sup>18</sup>

Eine weitere Variante der Metathese Polymerisation stellt die *Acyclische Dien Metathese Polymerisation* (ADMET) dar. Im Gegensatz zur ROMP werden acyclische Diene polymerisiert. Die Triebkraft der Reaktion kann durch Entfernen des freigesetzten Ethens wesentlich gesteigert werden.

## 1.1.2 Katalysatoren für die Olefinmetathese

### 1.1.2.1 Katalysatoren auf Basis von Molybdän und Wolfram

Die ersten in der Olefinmetathese eingesetzten Katalysator-Systeme waren Mischkatalysatoren auf Basis von Metallsalzen wie  $\text{WCl}_6$  mit Additiven wie  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ . Der Mechanismus und die eigentlich katalytisch aktive Spezies waren zunächst nicht bekannt. Nach Erkennen des Mechanismus war die Entwicklung effizienterer Katalysator-Systeme möglich. *Schrock* entwickelte in den 1980er Jahren erste definierte Katalysator-Komplexe auf Basis von Molybdän beziehungsweise Wolfram.<sup>19</sup> Diese weisen eine hohe katalytische Aktivität auf, sind aber, auf Grund ihrer oxophilen Metallzentren, instabil gegenüber Luft und Wasser. Die Komplexe **1** und **2** sind Beispiele dieser Klasse.<sup>20, 21</sup>

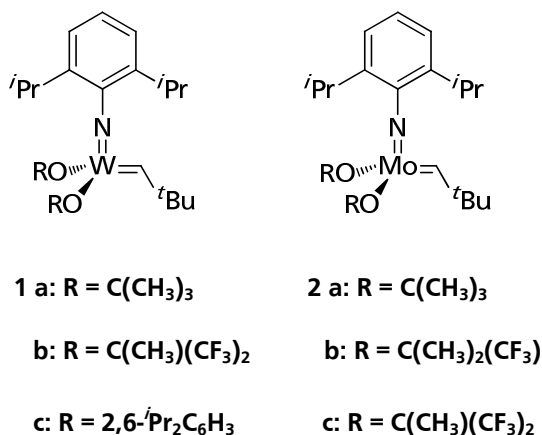


Abbildung 3: Wolfram- und Molybdän-Komplexe nach *Schrock*.

In den letzten Jahrzehnten wurden sowohl die Wolfram-, wie auch die Molybdänkatalysatoren, stetig weiterentwickelt. Heutzutage verfügt man über eine Vielzahl an maßgeschneiderten Katalysatoren, die sich durch eine ausgesprochen hohe Aktivität auszeichnen.<sup>8, 14, 22</sup> Ihre Intoleranz gegenüber Wasser und Sauerstoff stellt jedoch nach wie vor einen großen Nachteil dar.



## 1.1.2.2 Komplexe auf Basis von Ruthenium

### 1.1.2.2.1 Ruthenium-Phosphin-Komplexe

*Grubbs* entwickelte seit den 1980er Jahren Katalysatorkomplexe auf Basis von Ruthenium, die sich durch eine hohe Toleranz gegenüber polaren funktionellen Gruppen auszeichnen.

Abbildung 4 verdeutlicht die Synthese des ersten Katalysatorkomplexes des *Grubbs*-Typs **3** aus  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  **4** und 3,3-Diphenylcyclopropen **5**.<sup>23</sup>

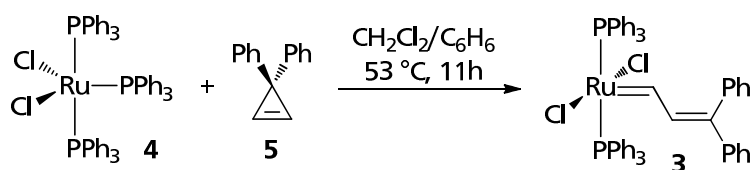


Abbildung 4 : Synthese des ersten Ruthenium-Alkyliden-Komplexes nach *Grubbs*.

Dieser Komplex zeigt allerdings nur eine moderate Aktivität in der ROMP von sehr gespannten Ringsystemen.

Bei der Reaktion von  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  **4** mit Phenyl diazomethan **6** und anschließendem Austausch der Triphenylphosphin-Liganden **7** gegen Tricyclohexylphosphin **8** entsteht der 1995 erstmals vorgestellte *Grubbs-Komplex erster Generation* **9**, welcher auch kurz als *Grubbs I* bezeichnet wird.<sup>24</sup> Abbildung 5 verdeutlicht die Reaktion.

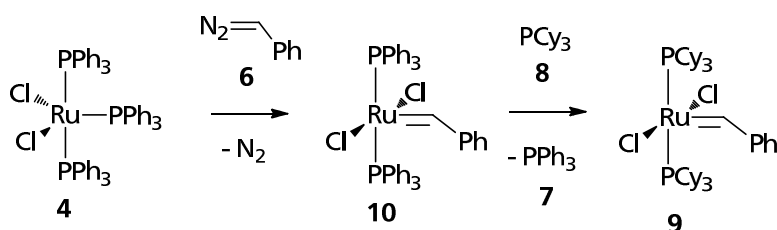


Abbildung 5: Synthese des Grubbs-Komplexes erster Generation.

Die Reaktion von  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  **4** mit 1,1-Diphenyl-2-propyn-1-ol **11** zum  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Ind})]$ -Komplex **12**, welcher anschließend *in situ* mit  $\text{PCy}_3$  **8** umgesetzt werden kann, stellt einen Zwischenschritt in der von *Nolan* entwickelten, heute gängigsten Route zur Darstellung des *Grubbs I*-Komplexes **9** dar.<sup>25</sup>

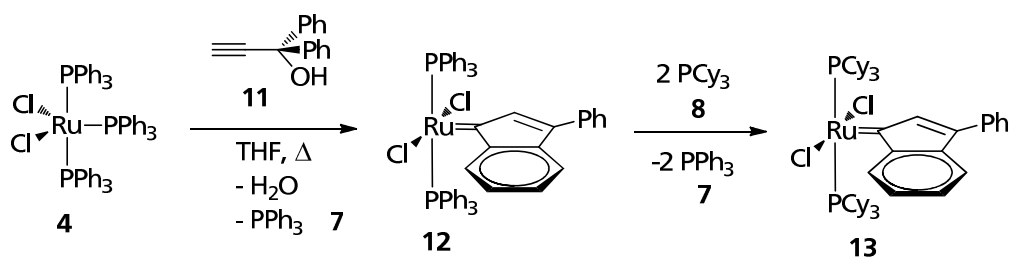


Abbildung 6: Synthese von [RuCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Ind)] **13** nach *Nolan*.

Der *Grubbs I* analoge Komplex **13** trägt statt einer Benzyliden-Einheit als Alkylideneinheit einen Indenyliden-Rest, dessen Bestandteil ein anneliert aromatisches System darstellt.

Der entscheidende Vorteil der Ruthenium-Präkatalysatoren gegenüber den frühen Molybdän- oder Wolfram-Systemen liegt in der bevorzugten Koordination des Rutheniums an weiche Lewis-Basen und  $\pi$ -Säuren, wie Olefine sie darstellen. Der *Grubbs I*-Komplex **9** ist tolerant gegenüber zahlreichen funktionellen Gruppen und zudem, verglichen mit den Molybdän- beziehungsweise Wolframkomplexen, wesentlich weniger empfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser. Zudem ist er leicht in größeren Mengen darstellbar und heute auch kommerziell erhältlich.

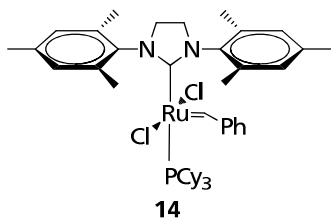
### 1.1.2.2.2 Grubbs-Komplexe erster und zweiter Generation

Die Initiierung des *Grubbs I*-Komplexes **9** erfolgt durch Dissoziation einer der zwei Phosphin-Liganden.<sup>26, 27</sup> Das entstehende 14-Elektronen-Intermediat ist verhältnismäßig instabil. Es kann durch Anbringen eines stärker elektronendonierenden Liganden stabilisiert werden. Auf Grund ihrer starken Donoreigenschaften bietet sich die Ligandenklasse der *N*-heterocyclischen Carbene als Substituenten an.

NHCs stellen seit ihrer Entdeckung durch Öfele, Wanzlick und Schönherr<sup>28, 29</sup> und der Isolierung des ersten freien Carbens durch Arduengo<sup>30</sup> eine in der metallorganischen Chemie weitverbreitete Ligandenklasse dar. Vorteile der NHC-Liganden gegenüber den Phosphinliganden sind

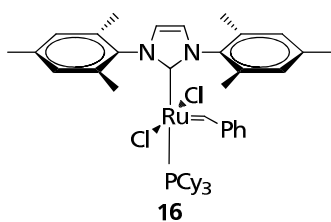
- a) der Bedarf eines geringeren Überschusses an Liganden auf Grund der stärkeren Bindung an das Übergangsmetallzentrum,
- b) die erhöhte Stabilität der Übergangsmetall-NHC-Komplexe gegenüber Luft und Wasser und
- c) die generell gute Aktivität auf Basis der Kombination starker  $\sigma$ -Donor und schwacher  $\pi$ -Akzeptor-Effekte mit guten sterischen Eigenschaften.<sup>31</sup>

Ersetzt man nun eine PCy<sub>3</sub>-Gruppe des *Grubbs I*-Komplexes **9** durch ein *N*-heterocyclisches Carben, so gelangt man zur Klasse der so genannten *Grubbs Komplexe zweiter Generation*, beziehungsweise kurz *Grubbs II*-Komplexe.



Komplex **14** ist der erste Vertreter dieser Klasse. Die Gruppe um Grubbs konnte ihn erstmals 1999 durch Reaktion von *Grubbs I* **9** mit *in situ* erzeugtem *N,N'*-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolinylden **15** erzeugen.<sup>32</sup>

Nolan gelang kurz darauf die Synthese des analogen Komplexes mit dem entsprechenden ungesättigten NHC-Liganden **16**.<sup>33</sup>



Die *Grubbs II*-Komplexe weisen, wie zuvor vermutet, gegenüber den *Grubbs I*-Komplexen eine erhöhte katalytische Aktivität sowie Stabilität auf.<sup>32, 34</sup> Bis heute wurde eine Vielzahl an *Grubbs I*- und *Grubbs II*-Komplexen synthetisiert. Sie unterscheiden sich sowohl

hinsichtlich ihrer sterischen als auch ihrer elektronischen Eigenschaften stark. Dies begründet auch die großen Unterschiede in ihrer katalytischen Aktivität.

Auch Komplex **13** kann mit einem *N*-heterocyclischen Carben zu einem *Grubbs II* analogen Komplex umgesetzt werden. Beispiele der Klasse der Ruthenium-Indenyliden-Komplexe sind in Abbildung 7 dargestellt.<sup>35-37</sup>

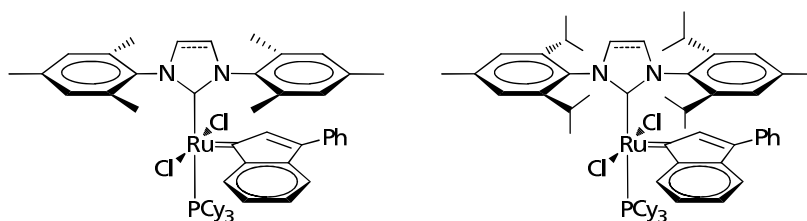
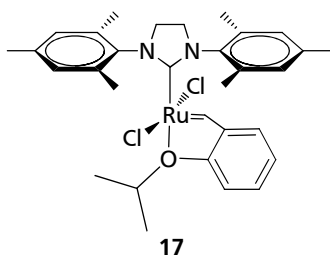


Abbildung 7:  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{PCy}_3)(\text{Ind})]$ -Komplexe.

Generell zeichnen sich Ruthenium-Indenyliden-Komplexe durch eine erhöhte Temperaturstabilität im Vergleich zu den analogen Ruthenium-Benzyliden-Komplexen aus. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass zu deren Initiierung erhöhte Temperaturen von üblicherweise 80 – 100°C benötigt werden.<sup>38</sup>

### 1.1.2.2.3 Grubbs-Hoveyda-Komplexe

*Hoveyda* beziehungsweise *Blechert* ersetzen den im *Grubbs II*-Komplex vorhandenen Phosphin-Liganden sowie die Benzylideneinheit durch eine chelatisierende Isopropoxybenzyliden Gruppe. Auf diese Weise gelangt man zu einer weiteren Klasse von Ruthenium-Katalysator-Komplexen, die heute sehr populär in der organischen Synthesechemie sind und für die Komplex **17** ein Beispiel darstellt.<sup>39</sup> Sie zeichnen sich allgemein durch eine erhöhte Stabilität in Lösung sowie gegenüber Wasser und Sauerstoff aus. Zudem haben sie sich als besonders effektiv in einer Reihe von Metathese-Reaktionen erwiesen.<sup>40-42</sup>



#### 1.1.2.2.4 Grubbs-Komplexe dritter Generation

Bei der Umsetzung von *Grubbs I* beziehungsweise *Grubbs II*-Komplexen mit Pyridin oder substituierten Pyridinen wird einer der Phosphinliganden durch einen beziehungsweise zwei Pyridinliganden substituiert. Man gelangt so zur Klasse der *Grubbs-Katalysatoren dritter Generation* (Abbildung 8).<sup>43</sup>

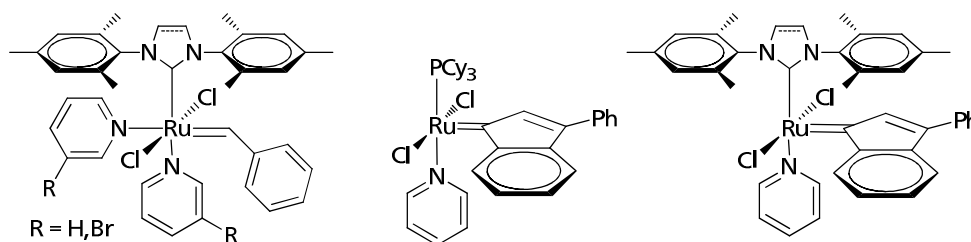


Abbildung 8: *Grubbs*-Komplexe dritter Generation.

Da es sich bei Pyridin um einen sehr labil gebundenen Liganden handelt, erfolgt die Initiierung von *Grubbs III*-Komplexen sehr schnell. Eine erleichterte Initiierung geht einher mit der geringen Stabilität von *Grubbs* Komplexen dritter Generation.<sup>44</sup>

Der *Grubbs I* analoge Komplex **13** stellt einen wichtigen Ausgangsstoff zur Synthese zahlreicher Ruthenium-Indenyliden-Komplexe dar. Klassischerweise wird zunächst ein Tricyclohexylphosphin-Ligand **8** gegen einen NHC-Liganden (beispielsweise SIMes, SIPr) substituiert. Anschließend werden durch Zugabe eines Überschusses an Pyridin *Grubbs III* analoge Komplexe generiert.<sup>45</sup>

In einer effizienteren Syntheseroute, welche 2011 von *Nolan* vorgestellt wurde, kann auf die Verwendung von teurem Tricyclohexylphosphin **8** verzichtet werden. Er setzt den  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Ind})]$ -Komplex **12** mit dem freien NHC und anschließend *in situ* mit Pyridin um und gelangt auf diese Weise ebenfalls zum  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{Py})(\text{Ind})]$ -Komplex **18**.<sup>46</sup>

### 1.1.2.2.5 Symmetrische Ruthenium-bis-NHC-Komplexe

Substituiert man den verbliebenen Phosphin-Liganden des *Grubbs II*-Komplexes beziehungsweise die Pyridin-Liganden eines *Grubbs III*-Komplexes gegen einen zweiten NHC-Liganden, so gelangt man zur Klasse der so genannten bis-NHC-Komplexe. Die ersten bis-NHC-Komplexe wurden von *Hermann* **19**<sup>47</sup> beziehungsweise *Grubbs* **20**<sup>48</sup> dargestellt. Es handelt sich um Ruthenium-Komplexe, die jeweils zwei identische NHCs als Liganden tragen.

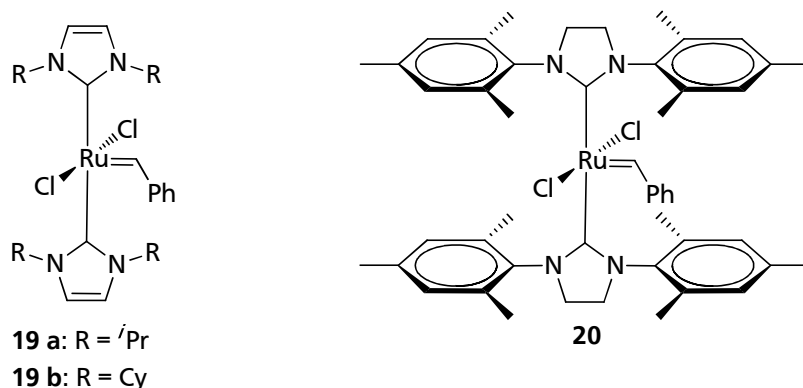


Abbildung 9: Symmetrische bis-NHC-Komplexe nach *Hermann* (1999) und *Grubbs* (2003).

Diese ersten Vertreter der Gruppe der bis-NHC-Komplexe zeigten nur moderate Aktivitäten in der Olefinmetathese. Dies überrascht nicht, wenn man bedenkt, dass sich NHCs durch eine besonders starke Ligand-Metall-Bindung auszeichnen. Die Initiierung von Komplexen dieser Klasse ist folglich stark gehemmt.

*Verpoort* zeigte 2007, dass der zweite NHC in  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})_2(\text{CHPh})]$ -Komplexen **21** labiler gebunden sein kann als auf Grund der starken NHC-Metall-Bindung vermutet (Abbildung 10).<sup>49</sup>

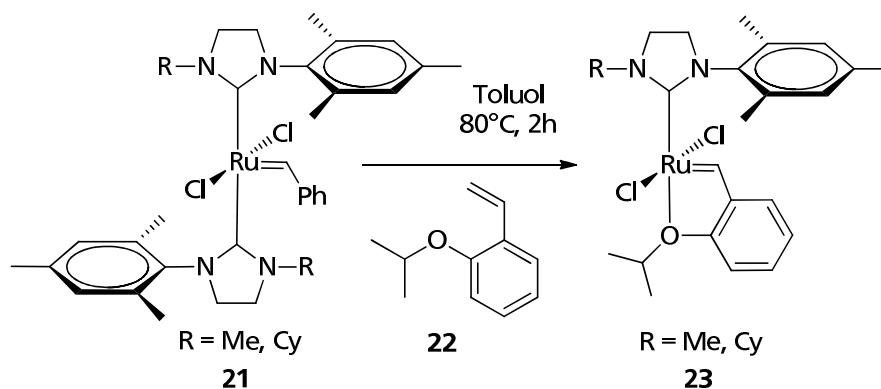


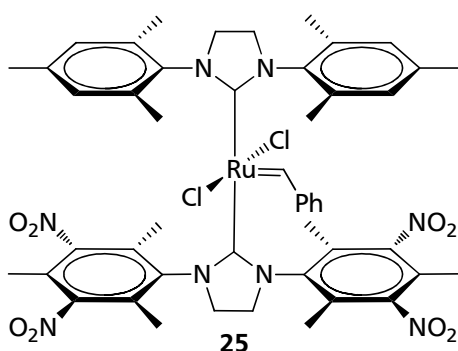
Abbildung 10: Substitution eines Liganden eines symmetrischen bis-NHC-Komplexes gegen Isopropoxystyrol.

Verpoort gelang es, einen der NHC-Liganden gegen Isopropoxystyrol **22** zu substituieren und auf diese Weise Komplexe des *Grubbs-Hoveyda*-Typs **23** zu generieren.

Die Dissoziationseigenschaft eines NHC-Liganden ist maßgeblich von seinem Donorvermögen abhängig. In den 1960er und 1970er Jahren publizierten *Strohmeier* und *Tolman* ein Verfahren zur Quantifizierung sterischer und elektronischer Eigenschaften von Trialkylphosphinen.<sup>50, 51</sup> Auf Basis des *Tolman Electronic Parameter*, kurz *TEP*, war die gezielte Synthese neuer Phosphin-Liganden zur Darstellung von Komplexen mit verbesserten katalytischen Eigenschaften möglich. Die Untersuchungen bildeten außerdem die Basis für die Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften der Ligandenklasse der *N*-heterocyclischen Carbene. Auf dieser Grundlage war es möglich, gezielt NHC-Liganden zu synthetisieren, die in ihrem Donorvermögen den gängigen Phosphinliganden möglichst ähnlich sind.<sup>52</sup>

### 1.1.2.2.6 Ruthenium-bis-NHC-Komplexe

Unter  $\text{NHC}_{\text{ewg}}$ -Liganden versteht man elektronenarme *N*-heterocyclische Carbene, die sich, auf Grund ihres verringerten Donorvermögens, besonders gut als Abgangsgruppen in Ruthenium-Präkatalysatoren des *Grubbs*-Typs eignen. Der Austausch des Phosphin-Liganden im *Grubbs II*-Komplex gegen einen elektronenarmen  $\text{NHC}_{\text{ewg}}$ -Liganden bringt zwei entscheidende Vorteile. Zum einen ist ein  $\text{NHC}_{\text{ewg}}$ -Ligand eine ähnlich gute Abgangsgruppe wie Tricyclohexylphosphin **8**, zum anderen macht die Abwesenheit eines Phosphinliganden den Komplex stabiler gegen Oxidation. Der erste Komplex dieser Art wurde von *Plenio* und *Vorfalt* entwickelt.<sup>53</sup> Als  $\text{NHC}_{\text{ewg}}$  diente ein vierfach nitriertes Imidazoliniumchlorid **24**. Komplex **25** wird als  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplex bezeichnet.



Das verringerte Donorvermögen des NHC-Liganden wurde anhand des Redoxpotentials ( $\text{Ir(I)}/\text{Ir(II)}$ ) des entsprechenden  $[\text{IrCl}(\text{NHC})\text{cod}]$ -Komplexes bestätigt. Das Halbstufenpotential des  $[\text{IrCl}(\text{NHC})\text{cod}]$ -Komplexes des Tetranitro-Liganden **24** liegt im Bereich des entsprechenden Triisopropylphosphin-Komplexes und damit

weitaus niedriger als das Halbstufenpotential analoger Komplexe herkömmlicher Imidazol-basierter NHC-Liganden.<sup>54</sup> Der Komplex zeigt vor allem in der Ringschlussmetathese sterisch anspruchsvoller Substrate eine außerordentlich hohe Aktivität. Unter Katalyse mit Komplex **25** konnte eine Vielzahl von RCM-Substraten (Abbildung 11) mit nur 0.25 - 1 mol% Katalysator bei 80 °C in Toluol während 3 Stunden Reaktionszeit quantitativ umgesetzt werden. Zuvor wurden für sterisch anspruchsvolle Substrate unter gleichen Bedingungen 2.5 – 5 mol% Katalysator benötigt.<sup>55-58</sup>



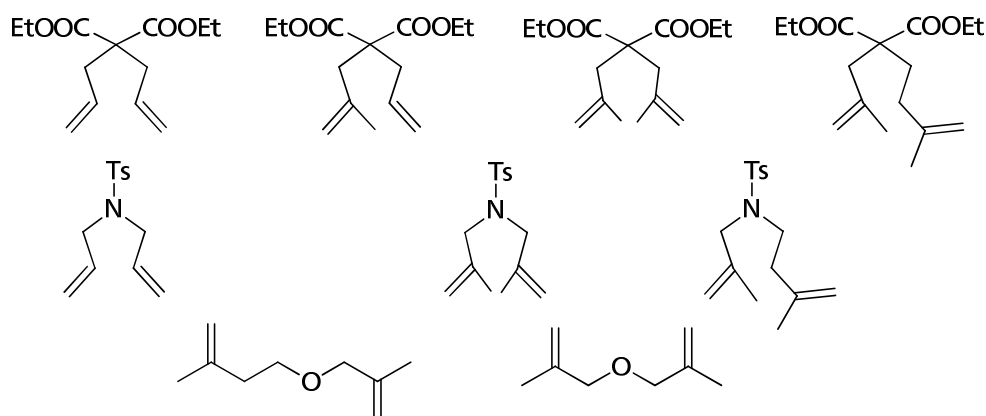


Abbildung 11: Diene als Substrate für die RCM-Reaktion.

Die Hypothese, dass der elektronenärmere NHC-Ligand eines bis-NHC-Komplexes als Abgangsgruppe fungiert, konnte durch Pyridin-Austausch-Experimente belegt werden.

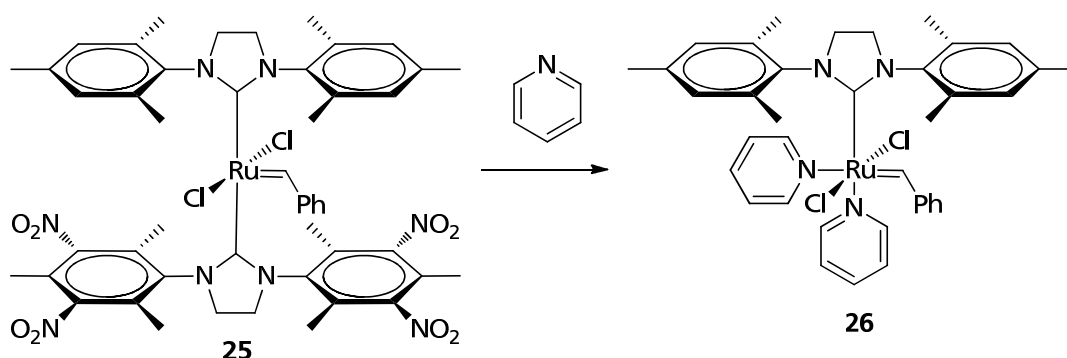


Abbildung 12: NHC-Austauschexperimente von Komplex **25** gegen Pyridin.

In einer Küvette wurde der Austausch eines NHC Liganden gegen Pyridin mittels UV/VIS-Spektroskopie beobachtet. Während die Substitution eines NHCs der Komplexe **19** und **20** gegen Pyridin bei 60°C mehr als eine Stunde in Anspruch nimmt, geschieht dies im Falle des  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})]$ -Komplexes **25** innerhalb weniger Minuten. Damit wurde die stark erhöhte Tendenz zur Dissoziation des  $\text{NHC}_{\text{ewg}}$ -Liganden bestätigt.

Ein Nachteil des zuvor beschriebenen  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexes **25** ist die relativ aufwendige Synthese des Liganden.

Zudem lässt sich die Generierung des freien Carbens nur schwer realisieren, da es sich beim  $\text{NHC}_{\text{ewg}}$ -Liganden **24** um einen sehr elektronenarmen Liganden handelt.

Hierin ist allerdings begründet, dass Komplex **25** eine so ausgesprochen gute Aktivität in der Ringschlussmetathese von tetrasubstituierten Olefinen zeigt. Eine elegante Möglichkeit, ein *N*-heterocyclisches Carben als Liganden einzuführen, ist der Einsatz eines sogenannten Precursor Komplexes. Durch die Reaktion von Imidazolyldenhydrohalogeniden mit Silber(I)Oxid sind die entsprechenden Silber-NHC-Komplexe zugänglich. Durch Einsatz solcher Precursor-Komplexe können eine ganze Reihe von bis-NHC-Komplexen dargestellt werden, die für die Umsetzung von sterisch anspruchsvollen Substraten verwendet werden können.<sup>59</sup>

#### 1.1.2.2.7 Ruthenium-bis-NHC-Komplexe nach Plenio, Sashuk und Peeck

Die außerordentlich gute katalytische Aktivität des  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexes **25** in der Ringschlussmetathese von sterisch anspruchsvollen Dienen war die Grundlage für die Entwicklung weiterer Ruthenium-Katalysatoren dieser Klasse, die in Abbildung 13 dargestellt sind.

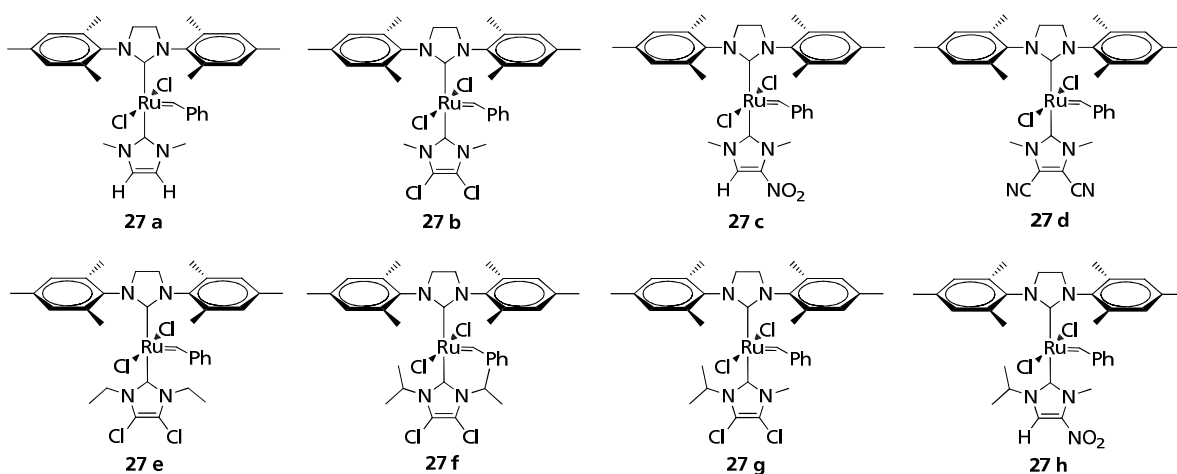


Abbildung 13: Beispiele für  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexe.

Durch geeignete Substitution an Position 3 und 4 des NHCs (Abbildung 14) können die elektronischen Eigenschaften systematisch variiert werden. Die elektronische Struktur der resultierenden Ruthenium-Komplexe kann über die Ru(II)/Ru(III)-Redoxpotentiale quantifiziert werden. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, die sterischen Eigenschaften durch Wahl der *N*-Alkyl-Reste zu verändern. Abbildung 14 zeigt die Synthese von bis-NHC-Komplexen ausgehend vom *Grubbs Komplex dritter Generation* **26**.<sup>60</sup>

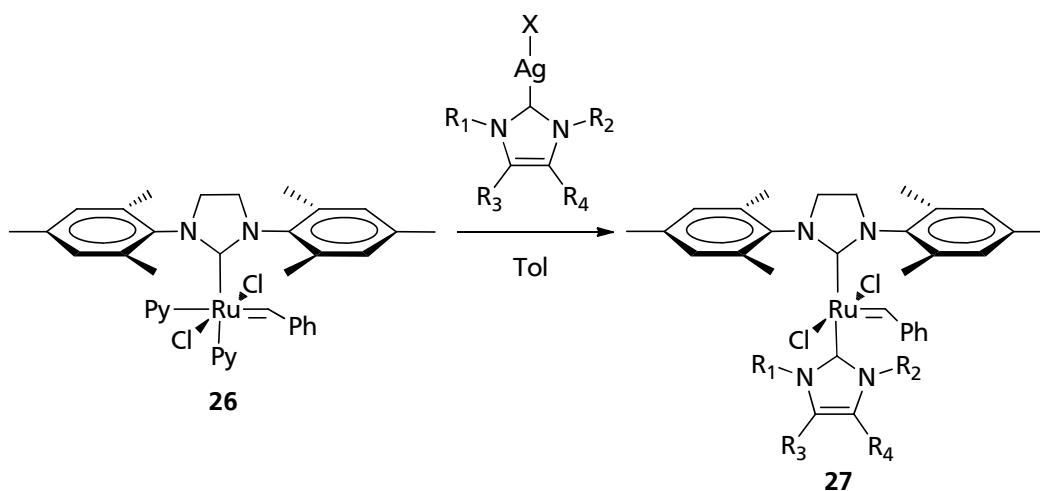


Abbildung 14: Synthese der  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexe **27** nach *Plenio*.

Die zuvor beschriebenen Komplexe zeichnen sich durch eine sehr hohe Aktivität in RCM-Reaktionen, insbesondere von sterisch stark gehinderten Substraten, aus.

Analog zu den Benzyliden-Komplexen können auch die entsprechenden Indenyliden-Komplexe dargestellt werden. Die Synthese erfolgt ausgehend vom  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{Py})(\text{Ind})]$ -Komplex **18**.<sup>61</sup>

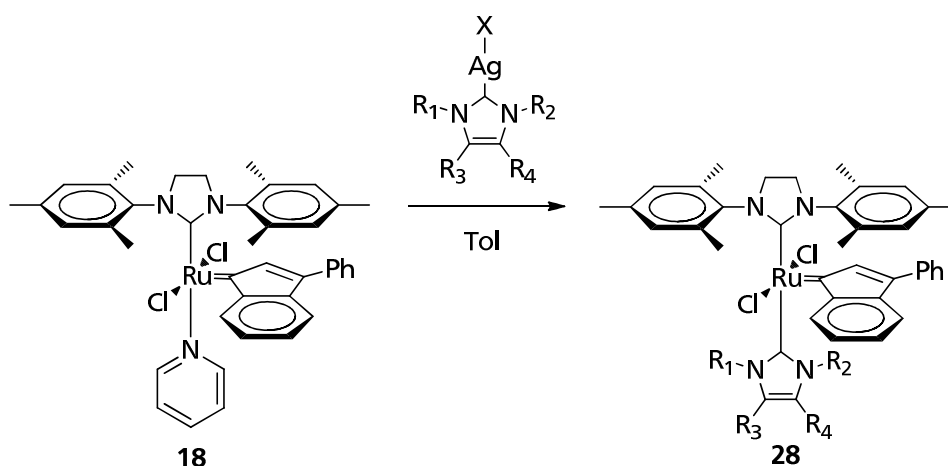


Abbildung 15: Synthese der  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{Ind})]$ -Komplexe **28** nach *Plenio*.

Sowohl im Falle der bis-NHC-Benzyliden- als auch der bis-NHC-Indenyliden-Komplexe ist die Synthese sehr aufwendig. Auf Grund der zahlreichen benötigten Reaktionsschritte ist die Ausbeute bezogen auf Ruthenium ausgehend von Rutheniumtrichlorid nur moderat.

---

#### 1.1.2.2.7.1 Bestimmung der katalytischen Aktivität der $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexe

Bereits Komplex **25** hat sich als sehr effizient in der RCM-Reaktion von sterisch anspruchsvollen Dienen erwiesen. Auf Grund dessen untersuchten *Plenio*, *Sashuk* und *Peeck* auch die Aktivität der Komplexe **27 a-h** in der Ringschlussmetathese zahlreicher fünf-, sechs- und siebengliedriger cyclischer Olefine und verglichen die Resultate mit den Ergebnissen, welche mit Komplex **25** unter analogen Bedingungen erzielt wurden. Als besonders aktiv erwies sich Komplex **27 g**.

Sämtliche getesteten Substrate konnten mit Komplex **27 g** unter Verwendung von 0.2 bis 0.5 mol % Präkatalysator und einer Substratkonzentration von 0.2 mmol/l quantitativ umgesetzt werden.

Im Vergleich mit den zuvor bekannten Systemen erlaubt der Einsatz der  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexe **27 a-h** eine Reduzierung der Katalysatorbeladung um den Faktor fünf bis zehn.

#### 1.1.2.2.7.2 Bestimmung der katalytischen Aktivität der $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{Ind})]$ -Komplexe **28 a-g**

Die katalytische Aktivität von sieben  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{Ind})]$ -Komplexen **28 a-g** (Abbildung 16) wurde ebenfalls für die RCM-Reaktion von sterisch gehinderten Olefinen untersucht.<sup>61</sup>

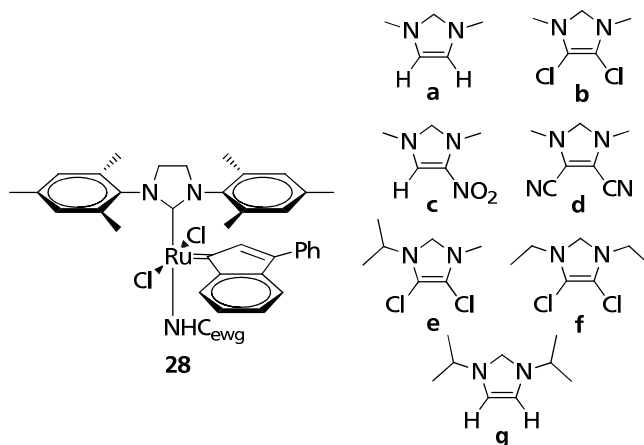


Abbildung 16:  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{Ind})]$ -Komplexe **28 a-g**.

Wie bereits erwähnt, zeichnen sich Ruthenium-Indenyliden-Komplexe gegenüber ihren Benzyliden-Analoga durch eine erhöhte Temperaturstabilität aus. Dies ist der Grund, weshalb die Umsetzungen bei Verwendung der Indenyliden-Komplexe **28 a-g** mit einer Ausnahme - Komplex **28 a**, 80 °C - bei 100 °C durchgeführt wurden.

Alle untersuchten Komplexe zeigten in der Ringschlussmetathese von sterisch anspruchsvollen Dienen bei einer Katalysatorbeladung von 0.5 mol% nahezu quantitative Umsätze. Bei niedrigerer Katalysatorbeladung erwies sich Komplex **28 f** als aktivster Katalysator.

Die katalytische Aktivität von Komplex **28 f** in der RCM sterisch anspruchsvoller Diene übersteigt deutlich die Effizienz des Tetranitro-Komplexes **25**. Für die quantitative Umsetzung von tetrasubstituierten Olefinen sind, je nach Substrat, Katalysatorbeladungen von 0.2 – 0.5 mol% ausreichend.

### 1.1.3 Mechanismus der Olefinmetathese

Erstmals in Patenten erwähnt wurde der Austausch zweier Alkylideneinheiten zwischen zwei Olefinen in den 1950er Jahren. Eingeführt wurde der Begriff *Olefinmetathese* im Jahr 1967 von *Calderon*<sup>62, 63</sup>, der unter Einsatz eines heterogenen Mischkatalysators aus Wolframhexachlorid, Ethanol und Ethylaluminium-dichlorid die Bildung von 2-Buten, 2-Penten und 2-Hexen aus 2-Penten beobachtete (Abbildung 17).

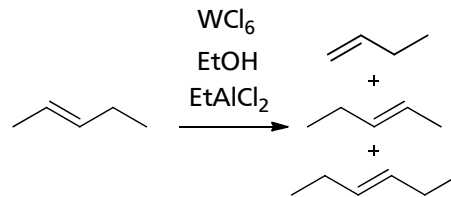


Abbildung 17: Olefinmetathese von 2-Penten nach *Calderon*.

#### 1.1.3.1 Mechanismus der Olefinmetathese nach Chauvin

*Chauvin* und *Hérissou* postulierten 1970 den Carben-Mechanismus, der in Abbildung 18 exemplarisch für eine Kreuzmetathese dargestellt ist.<sup>64</sup>

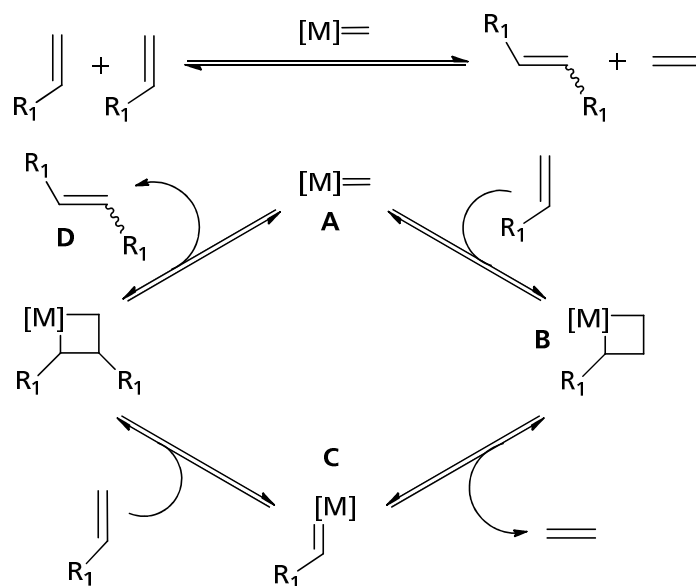


Abbildung 18: Mechanismus der Olefinmetathese nach *Chauvin*.

Nach *Chauvin* ist die katalytisch aktive Spezies bei der Alken-Metathese ein Metall-Carben-Komplex **A**, der in einer [2+2]-Cycloaddition das Substrat zu einem Metallacyclobutan **B** addiert.<sup>65</sup> Die Cycloreversion des Cyclobutanringes führt im nächsten Schritt entweder zur Rückbildung der Edukte oder, unter Freisetzung von Ethen, zur Ausbildung eines neuen Metallcarbenkomplexes **C**. Durch erneute Cycloaddition und Cycloreversion wird das Produkt **D** generiert. Dabei wird der Ausgangskomplex zurückgebildet. Dieser steht anschließend für weitere Katalysezyklen zur Verfügung. Da das entstehende Ethen sehr leicht flüchtig ist, entweicht es der Reaktionsmischung, so dass es nicht zu einer Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes kommt.

### 1.1.3.2 Mechanismus der Olefinmetathese nach Grubbs

Weitere mechanistische Studien wurden von *Grubbs* an Ruthenium-Phosphin-Komplexen der ersten und zweiten Generation vorgenommen. Er stützt die von ihm vorgeschlagenen Mechanismen, die in Abbildung 19 dargestellt sind, auf kinetische Experimente.<sup>66</sup>

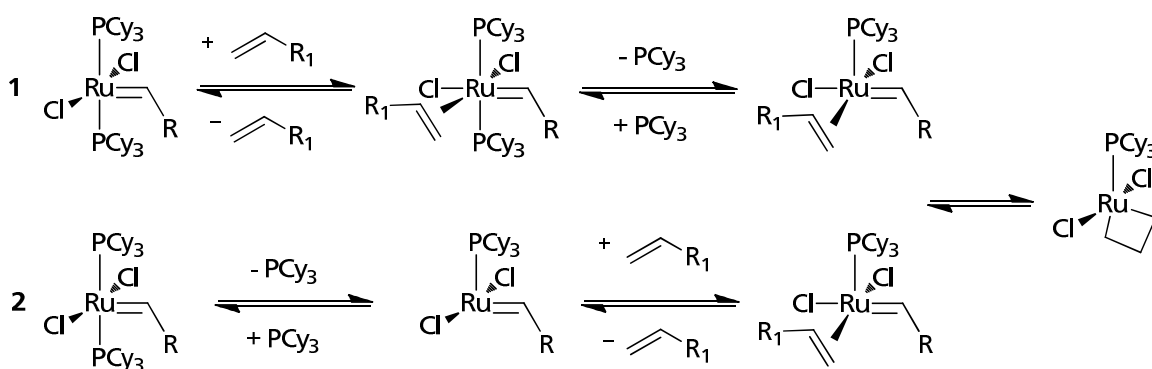


Abbildung 19: Assoziativer und dissoziativer Mechanismus der Olefinmetathese nach *Grubbs*.

Für die Initiierung von *Grubbs I*- und *Grubbs II*-Komplexen können zwei alternative Wege in Betracht gezogen werden. Route 1 zeigt den assoziativen Weg, bei welchem zunächst ein Olefin an das Ruthenium-Zentrum koordiniert wird. Von dem entstehenden 18-Valenzelektronen-Komplex dissoziiert anschließend ein Phosphin-Ligand. Alternativ steht der dissoziative Weg (Route 2) zur Verfügung. Hier erfolgt zunächst die Dissoziation eines Phosphin-Liganden, wobei ein 14-Valenzelektronen-Komplex entsteht. Dieser koordiniert dann ein Olefin. Beide Wege münden letztendlich, falls die Orientierung des Olefins zum Carben-Fragment des Intermediates richtig ist, in einen Metallacyclobutan-Übergangszustand.<sup>67</sup>

---

Es konnte gezeigt werden, dass im Falle des *Grubbs Komplexes erster Generation 9* zu 95 % der dissoziative Reaktionsweg (2) beschritten wird. Ähnliche Studien an *Grubbs II-Komplexen* zeigen eine deutlich langsamere Dissoziation des verbleibenden Phosphin-Liganden. Das Intermediat dagegen weist eine höhere Affinität zu einem Olefin auf.<sup>68</sup>

Die Initiierung eines Komplexes des *Grubbs* Typs kann zusätzlich zum assoziativen und dissoziativen Weg über den so genannten Interchange Mechanismus erfolgen. In diesem Fall erfolgen die Anlagerung des Olefins und die Abspaltung des Phosphin-Liganden in einem Schritt und sind nicht klar voneinander trennbar.

### 1.1.3.3 Mechanismus der Olefinmetathese bei Einsatz von Grubbs-Hoveyda-Komplexen

Wiederum anders verhält es sich bei den sogenannten *Grubbs-Hoveyda-Komplexen*, bei denen ein Phosphinligand durch eine chelatisierende Isopropoxystyrol-Einheit ausgetauscht wurde.<sup>39, 40</sup> Sie werden auch als Boomerang Katalysatoren bezeichnet, da von *Hoveyda* postuliert wurde, dass die durch die Initiierung freigesetzte Isopropoxystyrol-Gruppe nach der Reaktion wieder an das Ruthenium-Zentrum koordinieren kann und sich so der Ausgangskomplex zurückbildet. Er stützte seine Aussage auf die Tatsache, dass nach vollständig verlaufener Katalyse der größte Teil des Katalysators aus der Reaktionsmischung rückisoliert werden konnte.

Diese Hypothese konnte von *Plenio* und *Vorfalt* widerlegt werden.<sup>69</sup> Sie untersuchten den *Grubbs-Hoveyda-Komplex 29*, dessen Isopropoxystyrol-Einheit mit einem Fluorophor versehen ist. Eine Lösung dieses Komplexes zeigt keine Fluoreszenz, da durch das Ruthenium-Zentrum die Fluoreszenz unterdrückt wird. Durch Zugabe eines Olefins, wie beispielsweise Diethyldiallylmalonat **30**, erfolgt die Initiierung des Komplexes. Mit Freisetzung der Styroleinheit geht ein Anstieg der Fluoreszenz einher. Das Fluoreszenz-Signal erreicht ein Maximum, welches praktisch nicht mehr abgeschwächt wird. Die Beobachtungen von *Hoveyda* legten jedoch die Vermutung nahe, dass die Intensität des Signals mit fortschreitender Reaktion wieder abnehmen sollte.



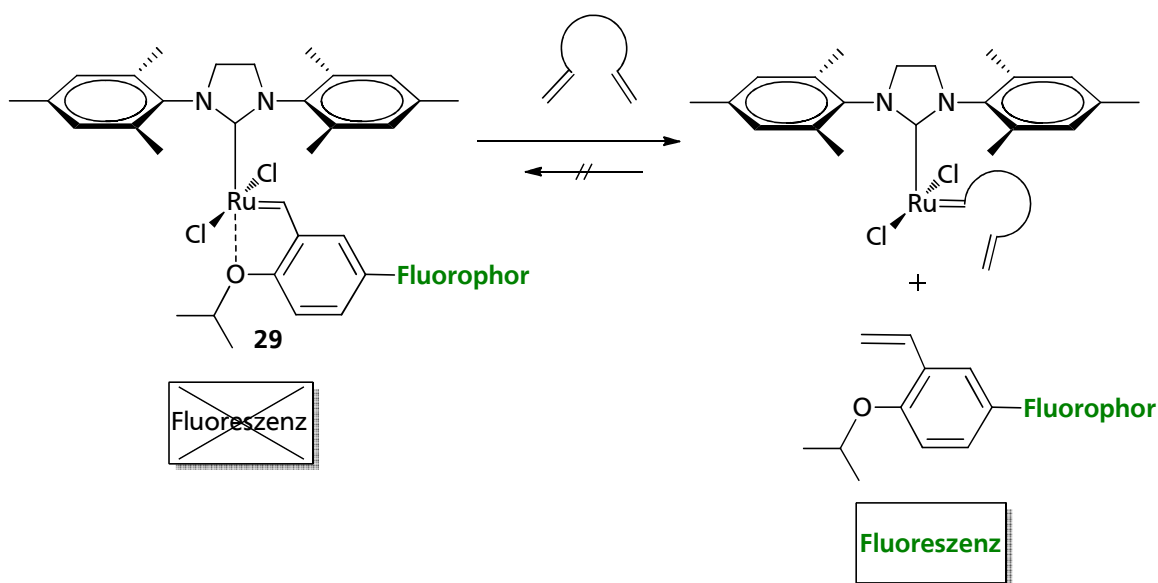


Abbildung 20 : Untersuchungen zum Release-Return-Mechanismus.

*Plenio* und *Thiel* untersuchten 2011 die Kinetik der Initiierung von elektronisch und sterisch variierten *Grubbs-Hoveyda*-Komplexen **31** - **33** mit den Olefinen DEDAM **30**, Butylvinylether **34**, 1-Hexen **35**, Styrol **36** und Neohexen **37**.

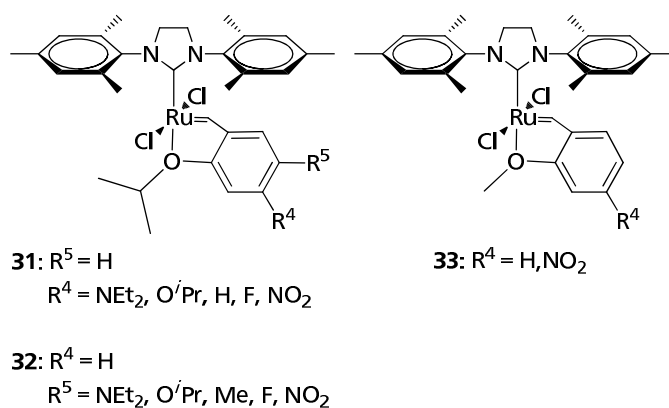


Abbildung 21: *Grubbs-Hoveyda*-Komplexe mit sterisch sowie elektronisch variierenden Eigenschaften.

Sie konnten zeigen, dass im Falle der *Grubbs-Hoveyda*-Komplexe sowohl der dissoziative als auch der Interchange-Mechanismus beobachtet werden. Welcher Initiierungsmechanismus bevorzugt wird, ist abhängig von der elektronischen und sterischen Beschaffenheit des Ruthenium-Komplexes sowie des Substrats.<sup>70</sup>

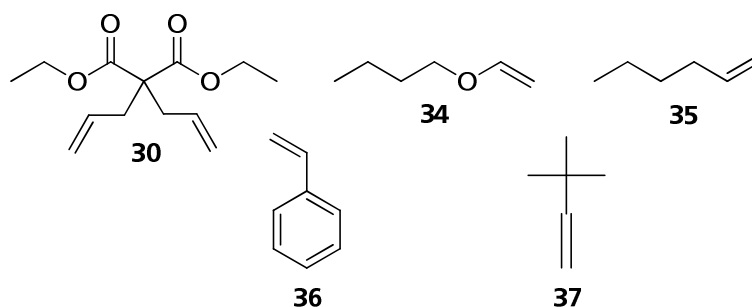


Abbildung 22: Substrate für die Initiierung elektronisch sowie sterisch variiert  
*Grubbs-Hoveyda*-Komplexe.

Elektronenziehende Gruppen an der Benzylideneinheit des Isopropoxyeters reduzieren die Elektronendichte am Ruthenium und fördern sowohl den dissoziativen als auch den Interchange-Mechanismus. Substituenten, die in *para*-Position zum Benzyliden-Kohlenstoff angebracht sind, haben einen stärkeren Effekt als Substituenten, welche in *para*-Position zum Sauerstoff stehen.

Ersetzt man die Isopropoxyeinheit durch eine Methoxy-Gruppe, so führt dies zu einer erhöhten Tendenz zum Interchange-Mechanismus und damit einhergehend zu einer erhöhten Initiierungsgeschwindigkeit bei hohen Substratkonzentrationen.

Elektronenreiche und sterisch nicht sehr anspruchsvolle Olefine wie 1-Hexen **35** und Butylvinylether **34** präferieren den Interchange-Mechanismus. Bei sterisch anspruchsvolleren oder weniger elektronenreichen Olefinen wie DEDAM **30** oder Styrol **36** ist es abhängig vom verwendeten Katalysator, welcher Initiierungsweg dominiert. Im Falle von sterisch anspruchsvollen Präkatalysator-Komplexen wird der dissoziative Mechanismus bevorzugt. Verwendet man einen sterisch weniger beanspruchten Komplex, so verläuft die Initiierung mit DEDAM **30** über den Interchange-Mechanismus, bei Styrol **36** sind beide Initiierungswege im etwa gleichen Maße vertreten.

Generell lässt sich sagen, dass für eine schnelle Initiierung die Rutheniumkomplexe möglichst elektronenarm sowie wenig sterisch belastet sein sollten. Optimale Olefine sind dagegen elektronenreich und sterisch wenig anspruchsvoll. Die Initiierungsraten verschiedener Komplexe variieren stark. Komplex **33** initiiert mit DEDAM etwa 1000-mal schneller als Komplex **31**.

Auf Basis dieser Kenntnisse ist es möglich, den effizientesten Ruthenium-Präkatalysator aus einer Palette von Komplexen für jede Metathese-Reaktion zu finden.

---

## 1.2 Nachwachsende Rohstoffe

Nachwachsende Rohstoffe sind land- und forstwirtschaftlich erzeugte Produkte, die nicht als Nahrungs- oder Futtermittel Verwendung finden. Im Gegensatz zu fossilen Rohstoffen, wie Erdöl, Erdgas oder Kohle, werden sie in überschaubaren Zeiträumen nachgebildet. Sie werden stofflich, als Werk-, Faser- oder Gerüststoffe, beziehungsweise als Chemierohstoffe oder zur Erzeugung von Strom, Wärme oder Kraftstoff verwendet. Die energetische Nutzung kann in fester (biogener Brennstoff), flüssiger (Biokraftstoff) oder gasförmiger (Biogas) Form erfolgen. Hier spricht man von Energiepflanzen.<sup>71</sup>

Pflanzen, die stofflich genutzt werden, bezeichnet man als Industriepflanzen. Die wichtigsten stofflich genutzten Nachwachsenden Rohstoffe sind pflanzlicher Natur. Dazu zählen Holz, Stroh, Faserpflanzen (z. Bsp. Baumwolle, Flachs), Pflanzenöle sowie Zucker, Stärke, Lignine, Proteine und Terpene.<sup>72</sup>

Der Aspekt der Naturraumbeanspruchung gewinnt zunehmend an Bedeutung in der politischen Diskussion, weil die Fläche der Erde nur begrenzt für verschiedene Nutzungsarten zur Verfügung steht. Dabei entstehen Nutzungskonkurrenzen zwischen Siedlungs-, Verkehrs- und Naturschutzflächen, aber auch mit landwirtschaftlichen Flächen. Da viele pflanzliche Produkte sowohl energetisch, stofflich als auch als Nahrungsmittel verwendet werden können, spricht man von der *Food versus Fuel* Debatte oder auch Nachhaltigkeitsdebatte. Die Nutzung von Zuckerrohr zur Herstellung von Bioethanol in Brasilien ist ein Beispiel hierfür. Sie gewann in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung. Es wird Zuckerrohrsaft beziehungsweise Zuckerrohr-Melasse durch Fermentation zu Alkohol umgesetzt und dieser anschließend durch Destillation aufgereinigt. Bioethanol kann in so genannten *Flexible Fuel Vehicles* als Kraftstoff genutzt werden. In Brasilien werden jährlich circa 16 Milliarden Liter Bioethanol produziert und zum größten Teil als PKW-Kraftstoff genutzt. Diese stoffliche Nutzung ist sowohl sozialpolitisch wie auch ökologisch sehr umstritten.<sup>73</sup> In neuen Verfahren gelingt es, Abfallströme, wie zum Beispiel Stroh, zur Gewinnung von Bioethanol einzusetzen.

Die chemische Industrie verwendet Nachwachsende Rohstoffe heute hauptsächlich zur Herstellung von Waschmitteln, Kosmetikprodukten sowie zur Klebstoff- und Faserproduktion.<sup>74</sup>

Bis zu Beginn der Industrialisierung waren tierische und pflanzliche Rohstoffe die Hauptenergielieferanten. Holz wurde zur Energiegewinnung eingesetzt, Leder und pflanzliche Fasern als Kleidung verwendet. Noch bis ins 20. Jahrhundert wurde in Deutschland der Großteil der Rohstoffe für die chemische und pharmazeutische Industrie aus nachwachsenden Quellen bezogen. Dieser Anteil nahm bis 1970 stetig ab.

---

In Deutschland und auch in anderen Regionen besteht schon lange ein Interesse, importierte Rohstoffe durch regionale Rohstoffe zu ersetzen, um auf diese Weise unabhängiger vom Weltmarkt zu werden. Insbesondere seit den Ölkrisen 1973 und 1979 ist das Bestreben groß, auf Öl als Rohstoff- und Energiequelle verzichten zu können. Auf Grund des in den nächsten Jahren zu erwartenden Ölfördermaximums sowie der globalen Erwärmung rücken Nachwachsende Rohstoffe immer mehr in den Fokus der Forschung. Langfristig ist die so genannte Rohstoffwende, das heißt der vollkommene Verzicht auf fossile Brenn- und Rohstoffe, angestrebt.

Heute werden auf 74 % der weltweiten Agrarfläche Tiernahrung angebaut, auf 18 % Lebensmittel, circa 4 % wird zur Erzeugung von Biokraftstoffen und Bioenergie verwendet. Für die stoffliche Nutzung dienen etwa 4 %.<sup>75</sup>

---

### 1.2.1 Stofflich genutzte Nachwachsende Rohstoffe

Heute werden in Deutschland auf rund 2 Millionen Hektar Nachwachsende Rohstoffe angebaut. 85 % davon werden energetisch genutzt, auf den übrigen 15 % werden Industriepflanzen kultiviert.<sup>74</sup>

Abbildung 23 verdeutlicht wie sich die stoffliche Nutzung Nachwachsender Rohstoffe 2008 in Deutschland zusammensetzte.

#### Stoffliche Nutzung Nachwachsender Rohstoffe 2008

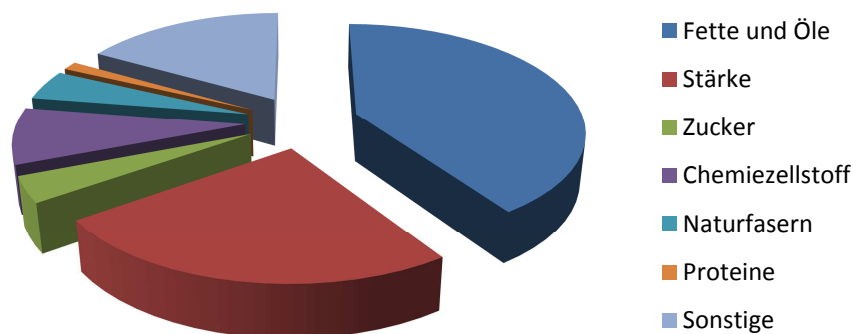


Abbildung 23: Überblick über die stoffliche Nutzung Nachwachsender Rohstoffe in Deutschland 2008.<sup>74</sup>

---

### 1.2.1.1 Holz

Der wichtigste stofflich genutzte nachwachsende Rohstoff ist das Holz. Den größten Anteil macht dabei mit knapp 40 % die Herstellung von Nutzholz zur Fertigung von Möbeln beziehungsweise Bauholz aus. Ebenfalls ein großer Anteil dient zur Herstellung von Holzwerkstoffen wie Spanplatten, Faserplatten oder Wood Plastic Composites (WPCs). Große Mengen an Holz werden zudem von der Zellstoff- und Papierindustrie benötigt.<sup>74</sup>

#### Stoffliche Verwendung von Holz in Deutschland 2008

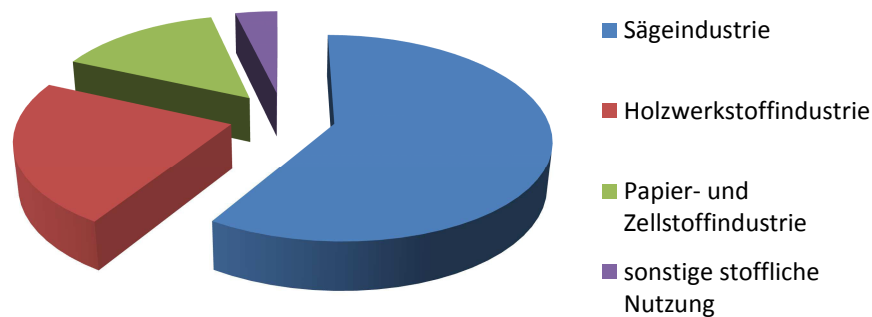


Abbildung 24: Überblick über die stoffliche Verwendung von Holz in Deutschland 2008.<sup>74</sup>

### 1.2.1.2 Pflanzenöle

Pflanzenöle werden zum größten Teil zur Gewinnung von Energie verwendet. Dies geschieht in Form von Biodiesel, zu dessen Herstellung die pflanzlichen Triglyceride mit Methanol zu den so genannten FAMES (Fatty Acid Methyl Esters) umgeestert (Abbildung 25) werden.<sup>74</sup>

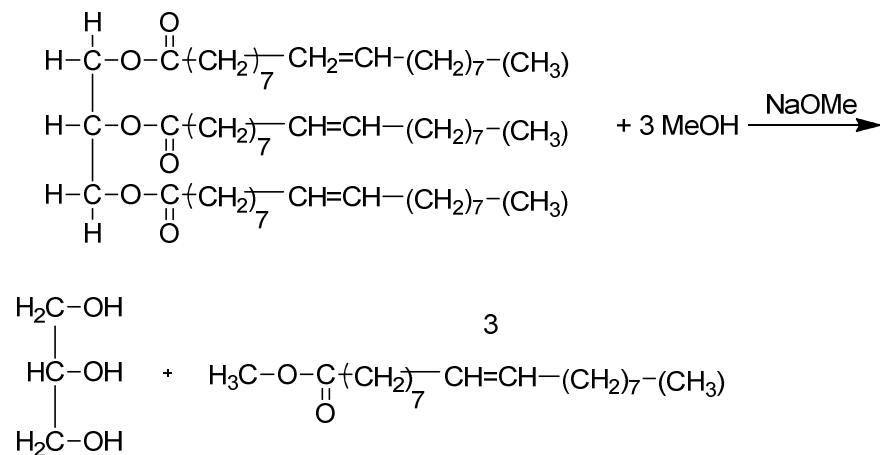


Abbildung 25: Synthese von Biodiesel aus Pflanzenölen am Beispiel von Ölsäure-Triglycerid.

Während in den USA vornehmlich Sojaöl als Rohstoff zur Biodiesel-Herstellung eingesetzt wird, verwendet man in Europa hauptsächlich Rapsöl.

Stofflich werden Pflanzenöle sehr vielseitig genutzt. So dienen sie beispielsweise als Grundstoffe für Tenside und biogene Schmierstoffe. Auch in Lacken und Druckfarben werden sie als Additive eingesetzt.

---

### **1.2.1.3 Weitere Stoffklassen und deren Verwendung als Nachwachsende Rohstoffe**

Fasern werden recht aufwendig aus Faserpflanzen gewonnen und dienen neben der Verwendung in Kleidung auch zur Herstellung von Dämmstoffen.

Stärke wird vornehmlich von der Papierindustrie eingesetzt. Auch in der Synthese von organischen Säuren sowie Wasch- und Reinigungsmitteln findet sie Anwendung. Ein weiterer Verwendungszweck sind Biokunststoffe. Hier sind vor allem PLA (Polymilchsäure) sowie PHB (Polyhydroxybuttersäure) zu nennen.

Wachse werden in Polituren, in mikronisierter Form in Druckfarben und als Additive in Kunststoffen eingesetzt.



## 1.2.2 Terpene

Terpene stellen eine sehr große Stoffgruppe, die vornehmlich in pflanzlichen ätherischen Ölen vorkommt, dar. Benannt wurden sie nach dem Terpentin, dem Kiefernharz.<sup>76</sup> Terpene sind aus Isopreneinheiten aufgebaut.<sup>77</sup> Weisen die Moleküle funktionelle Gruppen, wie Alkohole, Ether, Aldehyde, Ester sowie deren Glycoside auf, so spricht man von Terpenoiden. Es sind circa 8.000 Terpene und 30.000 Terpenoide bekannt.<sup>78</sup>

Terpene sind pharmakologisch und biologisch von großem Interesse. Sie finden Verwendung als Pheromone oder werden als Geruch- und Geschmackstoffe in Kosmetika und Parfums eingesetzt. Bekannt sind sie außerdem für ihre antimikrobielle Wirksamkeit. Pionierarbeit auf dem Gebiet der Terpene leisteten *Otto Wallach* und *Leopold Ruzicka*, die beide 1910 beziehungsweise 1939 mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt wurden.<sup>79, 80</sup>

Die Theorie, dass Terpene aus Isopreneinheiten aufgebaut sind, wurde 1887 von *Otto Wallach* aufgestellt und 1922 von *Leopold Ruzicka* als *biogenetische Isoprenregel* definiert.

Je nach Anzahl der Kohlenstoffatome teilt man die Terpene unter anderem in Mono- ( $C_{10}$ ), Sesqui- ( $C_{15}$ ), Di- ( $C_{20}$ ), Sester- ( $C_{25}$ ), Tri- ( $C_{30}$ ) sowie Tetraterpene ( $C_{40}$ ) ein. Die Isopentyleneinheiten können Kopf-Kopf-, Schwanz-Schwanz- oder Kopf-Schwanz-verknüpft sein.<sup>81</sup>

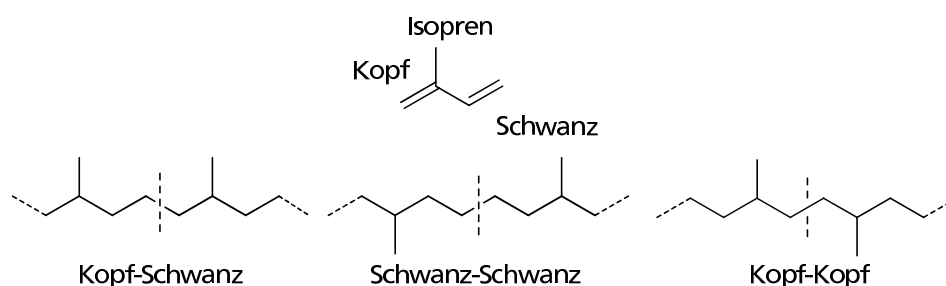


Abbildung 26: *Biogenetische Isoprenregel.*

Man unterscheidet zusätzlich acyclische und mono-, bi-, tri- oder tetracyclische Terpene. Einige wichtige Vertreter dieser Klassen sind in Abbildung 27 dargestellt.

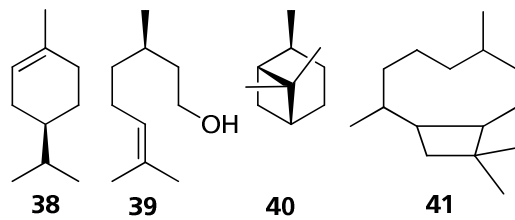
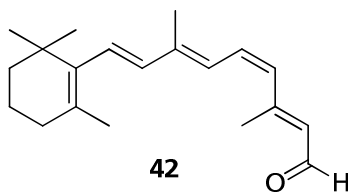


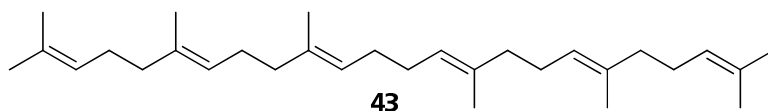
Abbildung 27: Wichtige Vertreter der Terpene: Limonen **38**, Citronellol **39**, Pinan **40** und Caryophyllan **41**.



Zu den monocyclischen Monoterpenen zählt das *Limonen* **38**.<sup>82</sup> Es weist, wie die meisten Vertreter dieser Klasse, ein Cyclohexan-Gerüst auf. Es ist ein Bestandteil zahlreicher Pflanzenöle wie zum Beispiel Zitronen-, Orangen- oder Pfefferminzöl.<sup>83</sup> Zur Gruppe der acyclischen Monoterpen-Alkohole gehört unter anderem das *Citronellol* **39**. Es ist ein Inhaltsstoff des Zitronenöls und für dessen charakteristischen Geruch verantwortlich. Ein Vertreter der bicyclischen Monoterpene ist das *Pinan* **40**. *Retinal* und *Opsin* bilden zusammen das *Rhodopsin* **42**. Dieses wird auf Grund seiner roten Farbe auch als Sehpurpur bezeichnet und ist eines der Sehpigmente in der Netzhaut.<sup>84</sup>

Triterpene sind aus zwei Schwanz-Schwanz-verknüpften Farnesaneinheiten aufgebaut. Sie bestehen aus zwei spiegelbildlich symmetrischen Einheiten. Wichtige Vertreter sind die D-Vitamine sowie die Gallensäuren.

Ein Vertreter der Triterpene ist das Squalen **43**. Es wurde ursprünglich aus Haifischleber isoliert, ist aber auch Bestandteil von pflanzlichen Ölen, wie Raps-, Oliven- oder Baumwollsaamenöl.<sup>76, 85</sup> Außerdem ist es ein wesentlicher Bestandteil menschlicher Hautlipide sowie des menschlichen Blutserums.<sup>86</sup>



Squalen **43** wird als Wirkverstärker Impfstoffen zugesetzt. Squalenhaltige Adjuvanzen wurden in Deutschland beispielsweise 2009 zur Impfung gegen die Schweinegrippe eingesetzt. Industriell wird Squalen meist zu Squalan **44** hydriert, welches als Salbengrundlage oder Schmiermittel dient.

Squalen **43** ist eine Zwischenstufe bei der Bildung aller cyclischen Triterpene sowie Steroide, so spielt es in der Biosynthese von D-Vitaminen eine entscheidende Rolle. Das mehrfach ungesättigte Squalen **43** wird mittels einer regioselektiv enzymatischen

Epoxidierung zum 2,3-Epoxysqualen umgesetzt. Nach Protonierung kommt es zu einem vierfachen Ringschluss. Diese Reaktion ist eine Stufe in der Biosynthese von Cholesterin und Steroiden.<sup>76</sup>

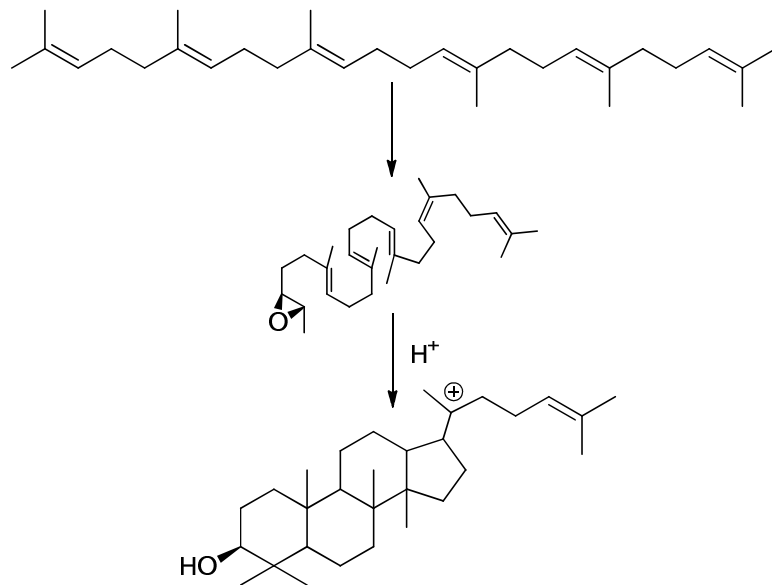
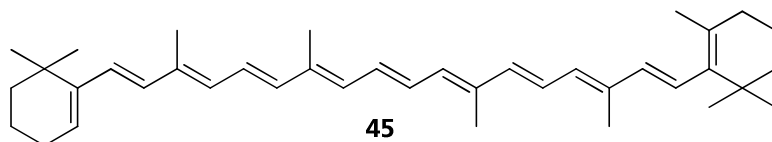


Abbildung 28: Darstellung der kationische Vorstufe für tetracyclische Triterpene aus 2,3-Epoxysqualen.<sup>76</sup>

Zu den Tetraterpenen gehört das  $\beta$ -Carotin **45**, ein Beispiel für die Carotinoide.



Es ist die wichtigste Vorstufe von Vitamin A und ein natürlicher Farbstoff, der unter anderem in Karotten vorkommt. Es besitzt antioxidative Eigenschaften und schützt so zum Beispiel Körperzellen vor Oxidation.<sup>87</sup>

Polyterpene bestehen laut *Leopold Ruzicka* aus mehr als acht Isopreneinheiten. Der wohl wichtigste Vertreter ist der Naturkautschuk.

---

### 1.2.2.1 Naturkautschuk

Terpene, die mehr als 40 Kohlenstoffatome aufweisen, bezeichnet man als Polyterpene. Naturkautschuk **46** besteht aus *cis*-1,4-verknüpften Isopren-Einheiten. Die mittlere Molmasse ist mit etwa 2 Millionen g / mol sehr hoch. Das ebenfalls natürlich vorkommende Guttapercha **47**, das aus *trans*-1,4-verknüpften Isopren-Einheiten besteht, weist dagegen nur eine mittlere Molare Masse von circa 100.000 g / mol auf. In der unterschiedlichen Konformation der Doppelbindungen liegt der Grund, dass sich die zwei Stoffe in ihren Eigenschaften maßgeblich unterscheiden. Während Naturkautschuk **46** weich und elastisch ist, ist Guttapercha **47** hart und spröde.<sup>76</sup>

Die wichtigste Quelle für Naturkautschuk ist der *Hevea Brasiliensis* Baum, da dieser einen hohen Ertrag liefert und sich der aus dessen Milchsafte gewonnene Kautschuk durch eine hohe Reinheit auszeichnet.<sup>88</sup> Der Latex genannte Milchsafte wird durch Einritzen der Rinde des Kautschukbaumes gewonnen und in Töpfen gesammelt. Die Gerinnung, Koagulation genannt, erfolgt im Auffanggefäß oder durch Zugabe von Säure. Anschließend wird der Kautschuk in Krumen oder als Platten im so genannten *Smokehaus* getrocknet. Die Farbe des gewonnenen Kautschuks variiert stark und ist ein wichtiges Qualitätskriterium.<sup>89</sup>

Neben *Hevea Brasiliensis* gibt es weitere Kautschuk produzierende Pflanzen. Während der Kautschukknappheit des 2. Weltkrieges fielen der deutschen Wehrmacht russische Dokumente über die Gewinnung von Kautschuk aus Löwenzahn in die Hände. Es gab Pläne, Löwenzahn auf 120.000 Hektar anzubauen, die allerdings nie verwirklicht wurden.<sup>90</sup> Eine weitere Kautschuk produzierende Pflanze ist der vor allem in Nordamerika wachsende Zwergstrauch *Guayule*. Dieser enthält zu circa 6% Kautschuk. Seit 2008 wird im Rahmen eines EU-Projektes die Möglichkeit der Gewinnung von Kautschuk aus den beiden zuvor genannten Pflanzen erforscht.<sup>91</sup>

Die Mayas waren um 1.600 vor Christus die ersten Menschen, die Naturkautschuk nutzten. Sie fertigten Bälle aus Latex, verabreichten ihn in flüssiger Form als Arzneimittel oder verwendeten ihn zum Imprägnieren von Kleidung.<sup>92</sup> Ab dem 18. Jahrhundert wurde der Naturkautschuk auch in Europa einer breiteren Masse bekannt. Die ersten aus Kautschuk gefertigten Produkte waren der Radiergummi, Regenmäntel und Gummistiefel.

Im Jahr 1843 meldete zunächst *Thomas Hancock*, einige Wochen später unabhängig von ihm auch *Charles Goodyear*, ein Patent zur Vulkanisation von Naturkautschuk an. Bei der Vulkanisation werden die Kautschukmoleküle durch Schwefelketten vernetzt.<sup>93</sup>

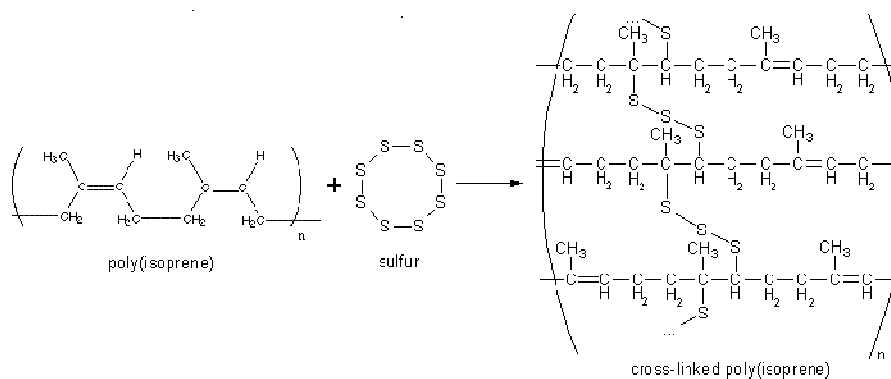


Abbildung 29: Schematische Darstellung der Vulkanisation von Polyisopren.

Dazu werden Rohkautschuk, Schwefel, Katalysatoren sowie Füllstoffe erhitzt. Die Kautschukmischung geht bei der Vulkanisation in einen dauerelastischen Zustand über. Dies bedeutet, dass der vulkanisierte Kautschuk nach mechanischer Beeinträchtigung wieder komplett in den Ausgangszustand zurückgeht. Außerdem zeichnet er sich durch eine höhere Reißfestigkeit, Dehnbarkeit und Beständigkeit aus.

Nach der Erfindung des ersten Vollgummireifens durch *Thomas Hancock* wuchs der Bedarf an Kautschuk ständig an.<sup>94</sup> Alle Versuche, den *Hevea Brasiliensis* Baum in Südamerika auf Plantagen anzubauen, scheiterten, da die Bäume von Pilzen befallen wurden. In Südostasien dagegen war der Anbau auf Plantagen erfolgreich. Dies ist der Grund, warum heute der größte Teil der Weltjahresproduktion von circa 10 Millionen Tonnen (Wert 2007<sup>95-97</sup>) aus Asien stammt.

Diese Menge deckt etwa 40 % des weltweiten Bedarfs an Kautschuk. Die Restmenge wird mit Synthetikautschuk gedeckt.<sup>98</sup> Dieser weist im Gegensatz zu Naturkautschuk, dessen Doppelbindungen zu 99,5 % *cis*-verknüpft sind, eine Doppelbindungsregularität von lediglich 99 % auf. Die Molekulargewichtsverteilung ist bei Synthetikautschuk dafür wesentlich enger als bei Naturkautschuk.<sup>89</sup>

Entwickelt wurden die ersten Synthetikautschuke während des zweiten Weltkrieges, als Deutschland von allen Kautschuk-Quellen abgeschnitten war und die Suche nach Alternativen förderte. Der Vorteil von Synthetikautschuk liegt darin, dass man Polymere mit definierten Kettenlängen darstellen kann. Außerdem kann man Copolymerisate herstellen. Der erste synthetisch hergestellte Kautschuk war Methyl-Kautschuk **48**, der durch die Polymerisation von Dimethyl-Butadien gewonnen wird. Der wichtigste Vertreter ist der Styrol-Butadien-Kautschuk **49**, der 1929 von *Walter Bock* entwickelt wurde. Zu nennen sind außerdem Neopren (Chloropren-Kautschuk) **50**, NBR (Butadien-Acrylnitril-Kautschuk) **51**, Silikonkautschuk **52** sowie Fluorkautschuk **53**.<sup>99</sup>

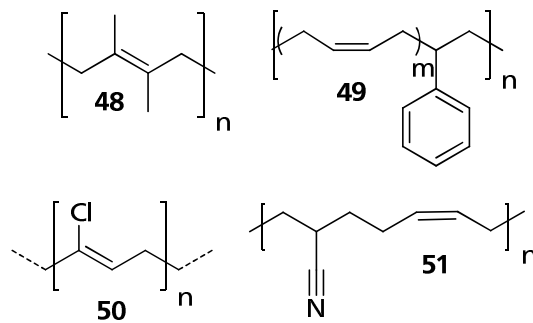


Abbildung 30: Wichtige Vertreter von Synthesekautschuk: Methylkautschuk **48**, Styrol-Butadien-Kautschuk **49**, *trans*-Neopren **50** und NBR **51**.

Auch wenn Synthesekautschuk auf vielfältige Art chemisch modifiziert werden kann, so ist er in gewissen Eigenschaften nach wie vor dem Naturkautschuk unterlegen. So ist Naturkautschuk beständiger gegenüber Hitze und weist bezüglich der Elastizität Vorteile auf. Dies ist der Grund, warum sich Naturkautschuk besonders zur Herstellung von Produkten eignet, die eine hohe Elastizität sowie eine gute dynamische Beständigkeit erfordern. So bestehen PKW-Reifen zu durchschnittlich 50 %, LKW-Reifen zu 80 % und Flugzeug-Reifen zu 100 % aus Naturkautschuk.

### 1.3 Metathese von ungesättigten Fettsäuren sowie Fettsäuremethylestern

Die Olefinmetathese von ungesättigten Fettsäuren beziehungsweise deren Derivaten, vornehmlich Fettsäuremethylestern, rückt immer mehr in den Fokus der Forschung. Die in Abbildung 31 gezeigte Selbstmetathese zweier Fettsäuremethylester liefert als Produkte langkettige Alkene sowie Diester, die als Grundbausteine für Polyolefine, Tenside, Polyamide, Polyester und Duftstoffe dienen.<sup>100-105</sup>

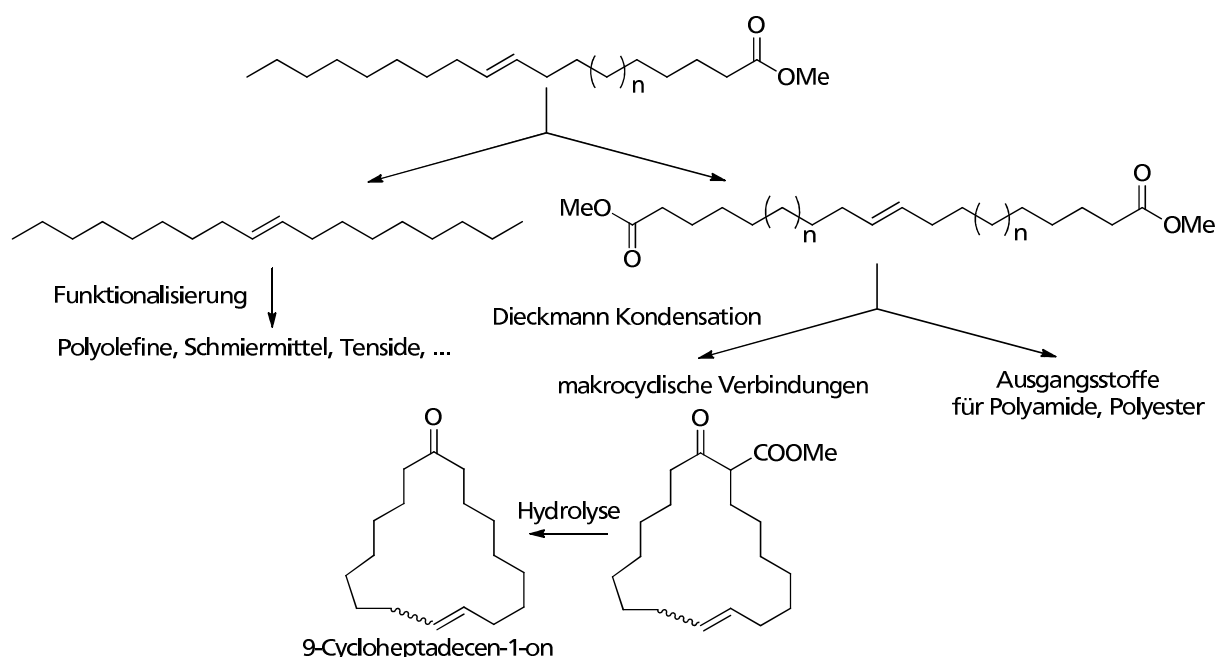


Abbildung 31: Darstellung diverser Produkte auf Basis der Produkte der Selbstmetathese von Fettsäuremethylestern.<sup>106</sup>

Die Kreuzmetathese mit Alkenen hingegen führt zu kurzkettingen Estern mit 10 bis 14 Kohlenstoff-Atomen, welche Anwendung in Waschmitteln, Pheromonen, Polyestern, Polyethern und Polyamiden finden. Des Weiteren entstehen kürzere Alkene, welche funktionalisiert und zur Synthese von Polyolefinen, Schmiermitteln und Tensiden eingesetzt werden.<sup>105, 107, 108</sup>

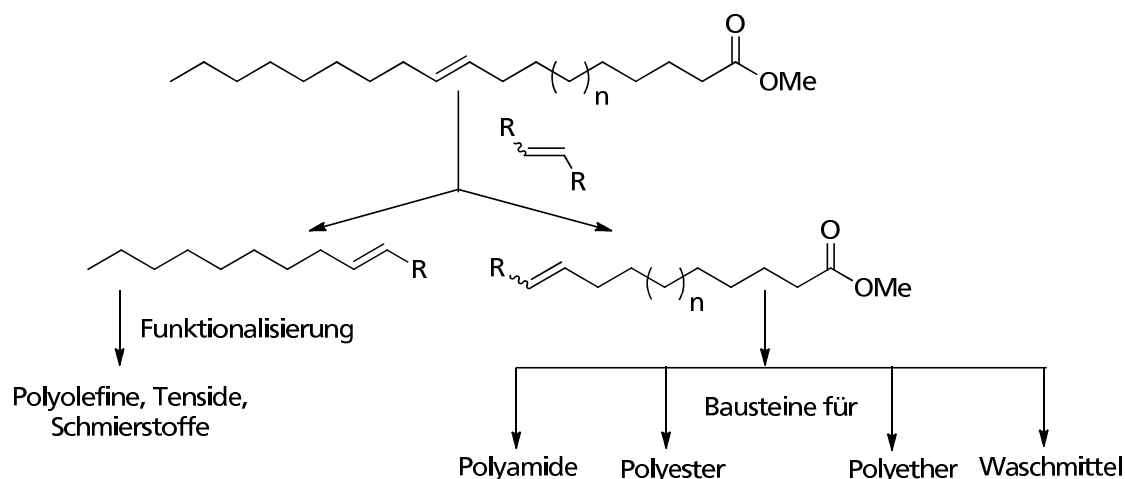


Abbildung 32: Kreuzmetathese von Fettsäuremethylestern zur Darstellung von Grundbausteinen für die Darstellung von Produkten auf nachwachsender Rohstoffbasis.<sup>106</sup>

Ein prinzipielles Problem bei der Metathese von Fettsäureestern ist die Polarität der Ester-Gruppe. Diese führt bei der Verwendung vieler heterogener Katalysatoren zu einer verringerten Aktivität. Das erste Beispiel für die Metathese von Methyloleat **54** stammt aus dem Jahr 1972 von *Mittelmeijer*.<sup>109</sup> Er verwendete ein Katalysator-System auf Basis von  $\text{WCl}_6$  mit einem Tetraalkylzinn-Derivat als Cokatalysator. 1977 untersuchte *Mol* die Aktivität eines auf Rhenium basierenden Katalysator-Systems und legte damit den Grundstein für die Forschung auf dem Gebiet der Metathese von Ölen und deren Derivaten.<sup>110, 111</sup> Trotz intensiver Forschung gelang es mit heterogenen Katalysator-Systemen nicht, höhere TONs als 900 zu realisieren.

Deutlich aktiver, weil unempfindlicher gegenüber funktionellen Gruppen, sind homogene Katalysatoren des *Grubbs* Typs. So konnten *Dinger* und *Mol* TONs von 4.500 beziehungsweise 440.000 erreichen als sie *Grubbs I* und *Grubbs II* Komplexe in der Ethenolyse von Methyloleat **54** verwendeten.<sup>112</sup>

Die Ethenolyse-Reaktion, eine Kreuzmetathese eines internen Olefins mit Ethen, stellt eine besonders interessante Variante der Olefinmetathese dar. Als Produkte generiert man terminale Olefine, die auf vielfältige Weise chemisch modifizierbar sind. Mit Hilfe der Ethenolyse ist es möglich, wirtschaftlich interessante Produkte auf Basis von ungesättigten Fettsäuren beziehungsweise deren Derivaten herzustellen.<sup>105</sup>

Abbildung 33 veranschaulicht die Ethenolyse von Ölsäuremethylester **54**. Die Produkte sind vielfältig einsetzbar, unter anderem als Biokraftstoff, in Kosmetika oder Waschmitteln.<sup>113</sup>



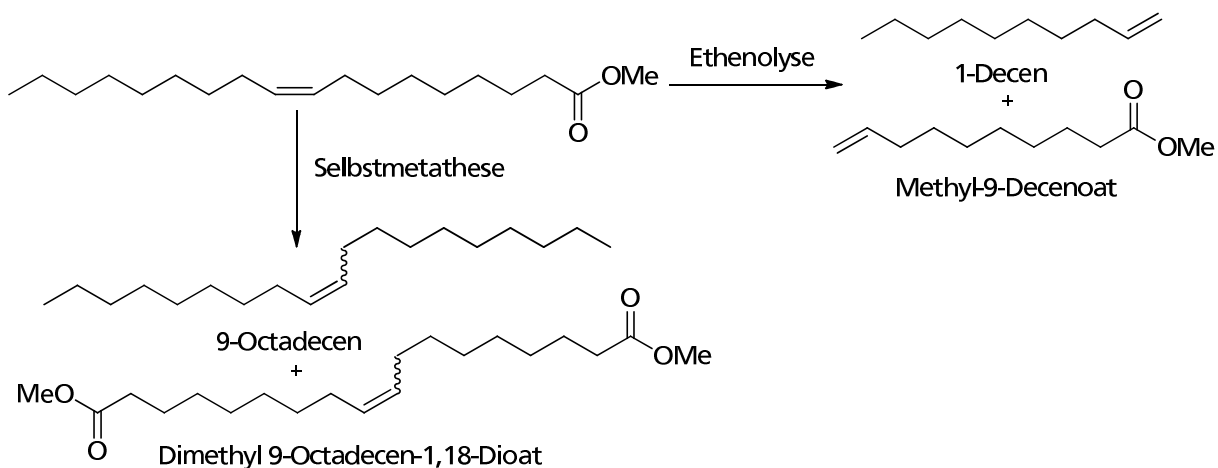


Abbildung 33: Produkte der Ethenolyse sowie Selbstmetathese von Ölsäuremethylester **54**.

Besonders interessant als Substrat ist Ethen auf Grund der hohen Verfügbarkeit und des niedrigen Preises.<sup>106</sup> Neben der Ethenolyse-Reaktion werden immer auch, zu unterschiedlich hohem Anteil, die entsprechenden Selbstmetathese-Produkte gebildet. Die Selbstmetathese-Produkte sind die thermodynamisch begünstigten Produkte, die Ethenolyse-Reaktion hingegen ist kinetisch begünstigt. Es ist erstrebenswert, Katalysatoren zu entwickeln, die selektiv die kinetischen Produkte generieren. Abbildung 34 verdeutlicht die einzelnen Kreuzmetathese-Varianten, die während einer Ethenolyse-Reaktion ablaufen.<sup>113</sup>

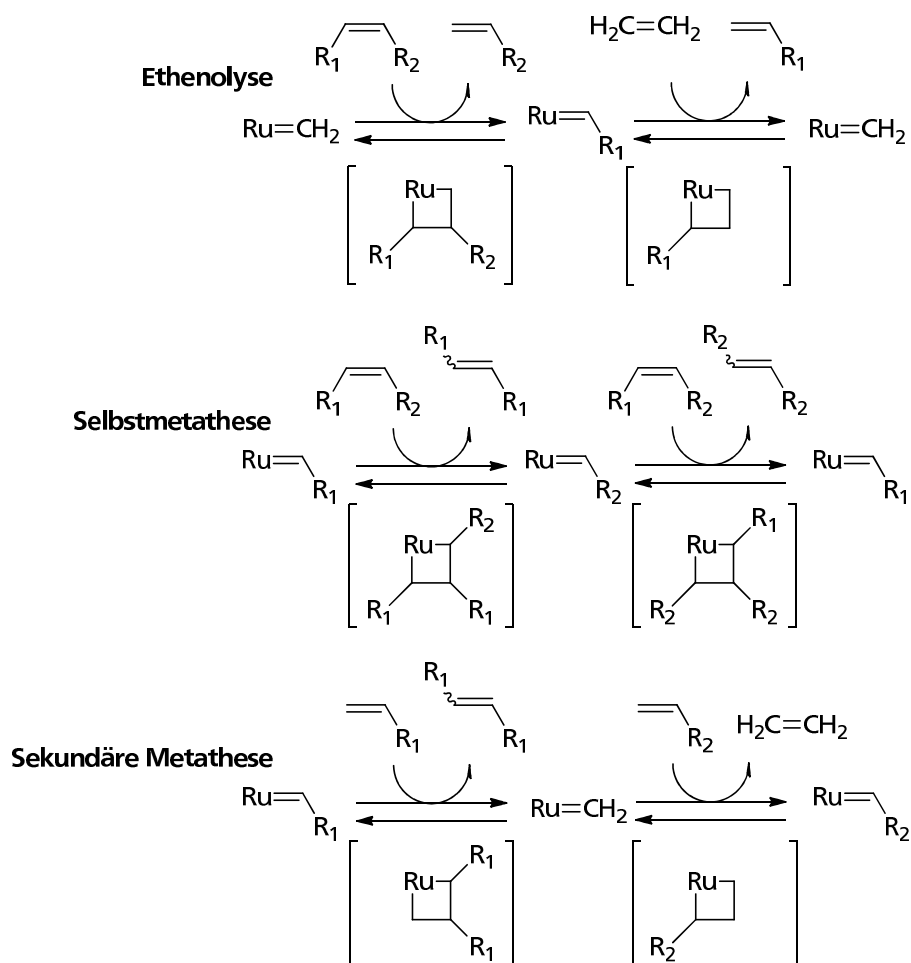



Abbildung 34: Kreuzmetathese-Reaktionen während der Ethenolyse-Reaktion.

Um die Ethenolyse mit möglichst hoher Selektivität durchführen zu können, müssen die Liganden des Präkatalysators die Methyldeneinheit, welche die katalytisch aktive Spezies der Metathese-Reaktion darstellt, möglichst effizient stabilisieren. Im Katalysezyklus koordiniert zunächst ein Substrat-Molekül an das aktive Rutheniumzentrum. Die Addition erfolgt über eine Metallacyclobutan-Zwischenstufe. Im zweiten Schritt kann ein Ethen-Molekül, ein zweites Substrat-Molekül oder ein terminales Olefin, welches zuvor gebildet wurde, addieren. Je nach Substrat erhält man das gewünschte Produkt mit terminaler Doppelbindung (Ethenolyse), das Selbstmetathese-Produkt oder ein Sekundärmetathese-Produkt. Wie effizient ein Katalysator ist, lässt sich an seiner Selektivität hinsichtlich der Ethenolyse festmachen.

Intensive Forschungsarbeit auf dem Gebiet der Katalysator-Optimierung für die Ethenolyse von Methyloleat **54** leistete Grubbs.<sup>113</sup> Er untersuchte zahlreiche Ruthenium-NHC-Komplexe hinsichtlich Umsatz und Selektivität in der Ethenolyse von Ölsäuremethylester. Komplexe auf Basis von *N*-Aryl,*N*-Alkyl-*N*-heterocyclischen Carbenen haben sich als besonders selektiv in der Ethenolyse-Reaktion erwiesen.



Chemical structure of complex **55**, a ruthenium complex with a chiral ferrocenyl ligand, a chiral ferrocenyl ligand, a chiral ferrocenyl ligand, and a chiral ferrocenyl ligand.

500 ppm ist ausreichend, um Umsätze von knapp 50 % bei einer Selektivität von 95 % zu Gunsten der Ethenolyse-Produkte zu erreichen.

## 2 Aufgabenstellung

### 2.1 Vereinfachte Syntheseroute zur Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexen

Zuvor wurde bereits die außergewöhnlich gute Aktivität der  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexe **27 a-h** in der Ringschlussmetathese von sterisch anspruchsvollen Olefinen beschrieben.<sup>60</sup> Ein Defizit dieser Präkatalysatoren liegt in der aufwendigen Synthese. Zu deren Darstellung sind ausgehend von  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  **4**, wie aus Abbildung 35 ersichtlich, fünf Syntheseschritte notwendig. Über die gesamte Reaktionssequenz beträgt die Ausbeute je nach  $\text{NHC}_{\text{ewg}}$ -Ligand nur moderate 29 – 46 %.

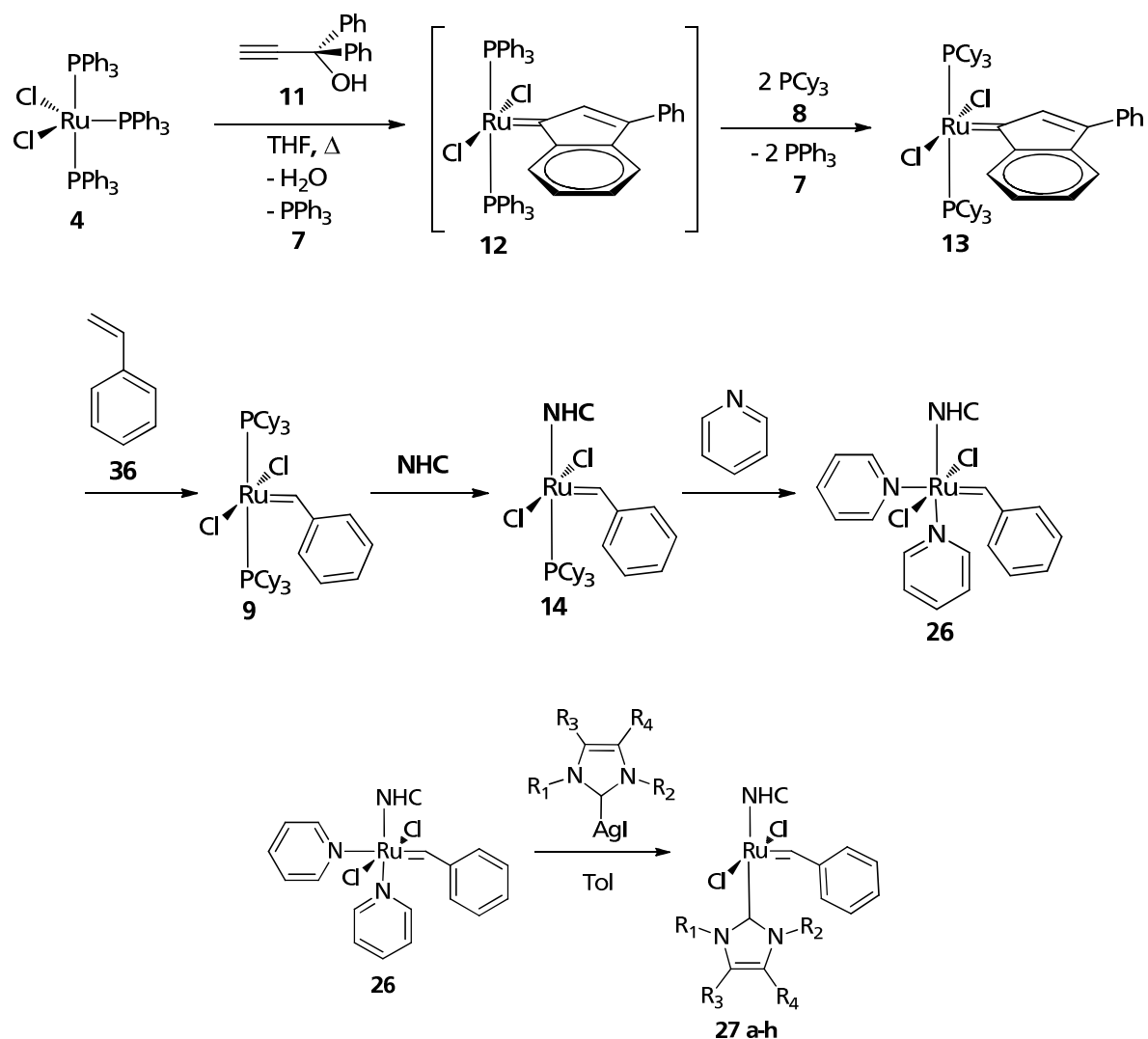


Abbildung 35: Syntheseroute zur Darstellung von  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexen **27**.

Ziel der vorliegenden Arbeit war deshalb die Entwicklung einer vereinfachten Syntheseroute zur Darstellung von  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexen **27 a-h**. Zum einen sollte die Anzahl der Syntheseschritte verringert werden, außerdem wurde eine erhöhte Gesamtausbeute angestrebt.

In der im Rahmen dieser Arbeit auszuarbeiteten Syntheseroute sollte möglichst auf die Verwendung von Tricyclohexylphosphin **8** verzichtet werden. Dieses dient in der herkömmlichen Route zunächst als Ligand, wird aber sukzessive substituiert und findet sich im Zielkomplex nicht wieder.

Die Synthese sollte von  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CHPh})]$  **10** ausgehen, welches in einem Schritt aus  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  **4** zugänglich ist.<sup>114</sup> Anschließend sollten die  $\text{PPh}_3$ -Liganden **7** sukzessive gegen *N*-heterocyclische Carbene ausgetauscht werden.

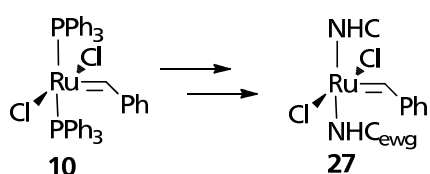


Abbildung 36: Vereinfachte Route zur Darstellung von  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexen **27**.

Neben den bereits bekannten  $[\text{RuCl}_2(\text{SIMes})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexen **27 a-h** sollten auch die analogen  $[\text{RuCl}_2(\text{IXyl})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexe **56** synthetisiert sowie deren Aktivität in der Ringschlussmetathese sterisch gehinderter Olefine evaluiert werden. Die bereits bekannten Komplexe **27 a-h** zeichnen sich durch die bis dato höchsten erreichten Umsätze in der Ringschlussmetathese von sterisch anspruchsvollen Substraten aus.

## 2.2 Ethenolyse von Nachwachsenden Rohstoffen

Insbesondere sollte die katalytische Aktivität der Komplexe **27 a-h** sowie **56** in der Ethenolyse-Reaktion von Substraten mit sterisch gehinderten Doppelbindungen ermittelt werden.

Naturkautschuk **46**, mit einer Weltjahresproduktion von circa 10 Millionen Tonnen, stellt auf Grund seines ungesättigten Charakters ein potenziell interessantes Substrat für die Kreuzmetathese mit Ethen dar. Durch die Depolymerisation von Naturkautschuk könnte die Darstellung zahlreicher Oligoisoprene möglich sein. Abbildung 37 zeigt die Produkte der Ethenolyse von Naturkautschuk **46**.

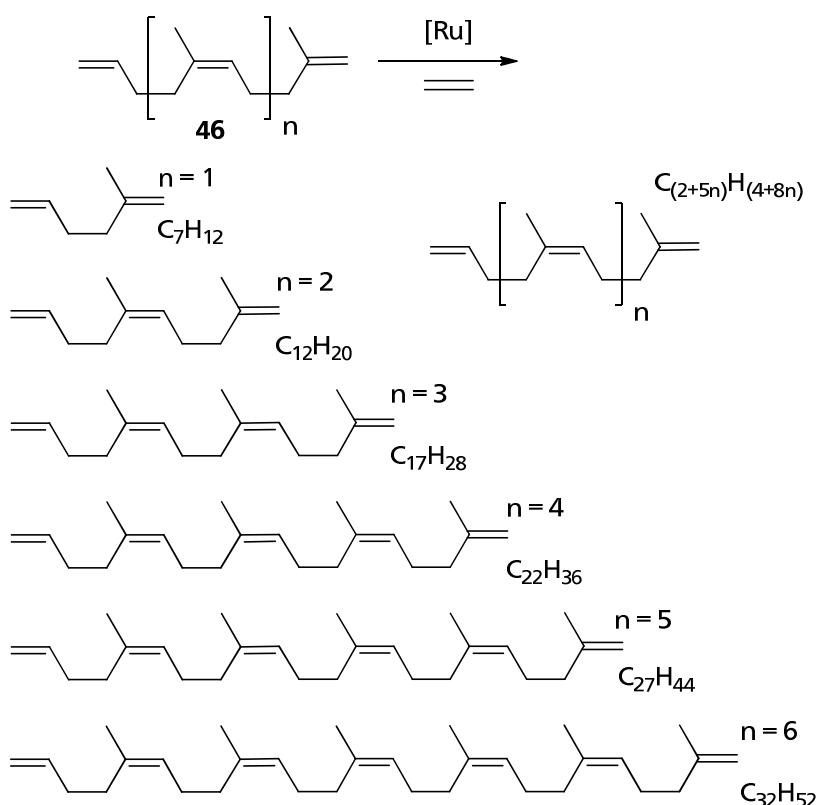


Abbildung 37: Produkte der Ethenolyse von Naturkautschuk **46**.

Durch Variation der Reaktionsbedingungen sollten Produktgemische mit unterschiedlichen Eigenschaften generiert werden.

Neben der Umsetzung von reinem Naturkautschuk **46** sollte auch erstmals die Ethenolyse von Altreifenkautschuk getestet werden.

Es war äußerst fraglich, ob diese Reaktion erfolgreich durchgeführt werden kann, da es sich bei Altreifenkautschuk um vulkanisierte Kautschukmischungen handelt.

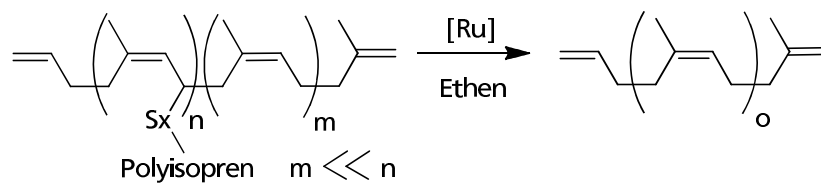


Abbildung 38: Schematische Darstellung der Ethenolyse von vulkanisiertem Naturkautschuk.

Bei dem zum Vulkanisieren eingesetzten Schwefel handelt es sich bekanntermaßen um ein Katalysatorgift. Außer Schwefel enthalten die Reifenmischungen noch zahlreiche weitere Additive, wie Füllstoffe und Weichmacher, welche die Katalysatoraktivität mindern können. Im Rahmen dieser Arbeit sollte der Kautschukanteil von Altreifengranulat durch Ethenolyse in Oligomere, und damit in eine lösliche Form, überführt werden.

Ziel der Arbeit war es, durch Depolymerisation mittels Ethenolyse-Reaktion einen möglichst hohen Anteil des Kautschuks aus Altreifenmischungen zurückzugewinnen.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Vereinfachte Syntheseroute zur Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexen

#### 3.1.1 Herkömmliche Route zur Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexen

Bei der herkömmlichen Route zur Darstellung der  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexe **27 a-h** dient Rutheniumtrichlorid **57** als Ausgangsstoff.<sup>25</sup> Dieses wird zunächst mit einem Überschuss an Triphenylphosphin **7** zum  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ -Komplex **4** umgesetzt. Es folgt die Reaktion mit 1,1-Diphenyl-2-propyn-1-ol **11** zum  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Ind})]$ -Komplex **12**, welcher *in situ* mit Tricyclohexylphosphin **8** umgesetzt wird. Der resultierende  $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(\text{Ind})]$ -Komplex **13** ist eine wichtige Ausgangsverbindung, welche zur Synthese zahlreicher Ruthenium-Komplexe verwendet werden kann. Durch Umsetzung von Komplex **13** mit Styrol **36** erhält man den *Grubbs I* Komplex **9**.<sup>25</sup>

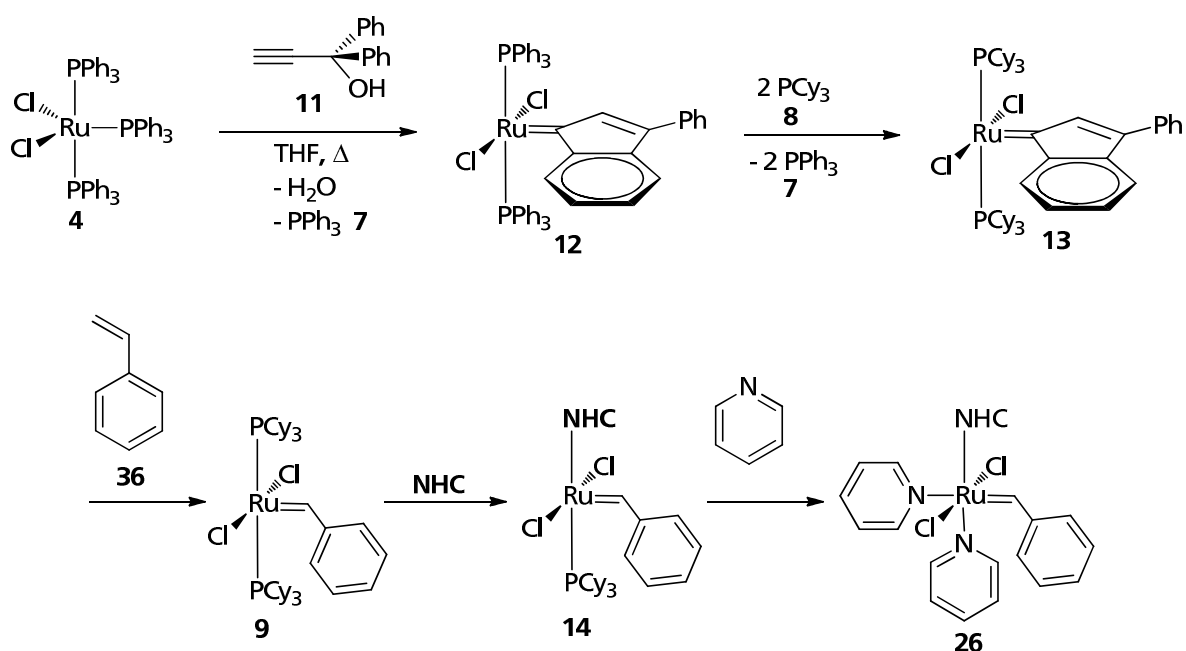


Abbildung 39: Herkömmliche Synthese von *Grubbs-Komplexen dritter Generation*.

Der *Grubbs I* Komplex **9** wird anschließend mit SImes **15** zum *Grubbs II* Komplex **14** umgesetzt. Durch die Reaktion mit Pyridin wird der *Grubbs Komplex dritter Generation* **26** generiert.



Die Einführung des ersten NHC-Liganden erfolgt durch die *in situ* Deprotonierung des Imidazoliniumsalzes mit einer starken Base, wie zum Beispiel Kalium-*tert*-butanolat **58**. Die Substitution des verbleibenden Tricyclohexylphosphin-Liganden **8** gegen einen NHC<sub>ewg</sub>-Liganden funktioniert auf diese Weise nicht. Aus diesem Grund bedient man sich eines Transferreagenzes, welches aus dem NHC-Salz und Silber(I)-Oxid dargestellt wird.<sup>59</sup>

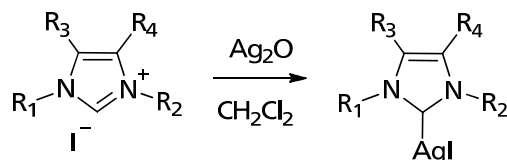


Abbildung 40: Darstellung von [AgI(NHC<sub>ewg</sub>)] Komplexen.

Aus den Silber-NHC-Komplexen kann thermisch das freie NHC generiert und *in situ* mit Komplex **26** zu den [RuCl<sub>2</sub>(NHC)(NHC<sub>ewg</sub>)(CHPh)]-Komplexen **27 a-h** umgesetzt werden.

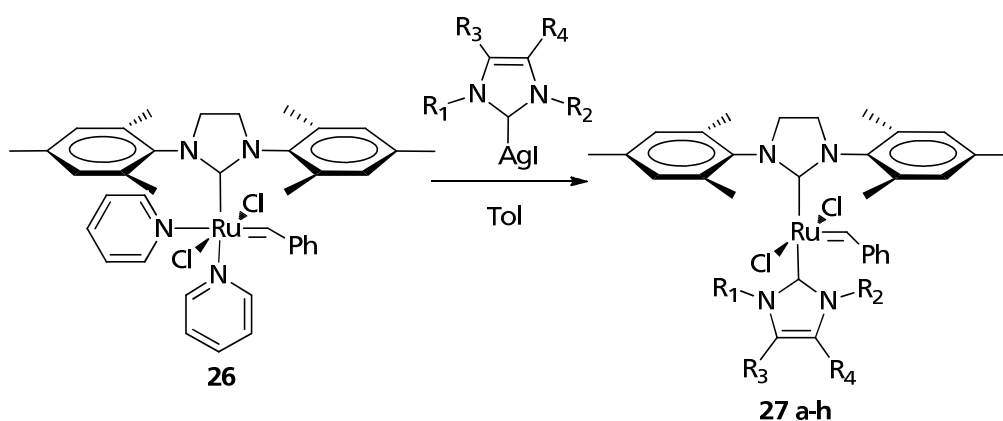


Abbildung 41: Darstellung eines [RuCl<sub>2</sub>(NHC)(NHC<sub>ewg</sub>)(CHPh)]-Komplexes **27** aus dem entsprechenden *Grubbs III* Komplex **26**.

Errechnet man die Gesamtausbeute bezogen auf Ruthenium ausgehend von [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] **4** über alle Syntheseschritte, so ergibt sich je nach NHC<sub>ewg</sub>-Ligand ein Wert von 29-46 %.<sup>60</sup> Die Ausbeuten sind in allen Fällen nur moderat.

Des Weiteren erfolgt innerhalb der gängigen Syntheseroute zunächst der Austausch von Triphenylphosphin **7** gegen Tricyclohexylphosphin **8**. Dieses wird anschließend sukzessive substituiert und ist kein Bestandteil des Zielkomplexes. Sowohl Ruthenium als auch PCy<sub>3</sub> **8**, welches sich im Zielkomplex nicht wiederfindet, sind teure Ausgangsmaterialien. Man sollte folglich bemüht sein, die Ausbeuten bezüglich dieser Stoffe möglichst effektiv zu gestalten.

Ziel dieser Arbeit war daher die Entwicklung einer neuen, effektiveren Syntheseroute zur Darstellung der zuvor vorgestellten  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexe **27**.

### 3.1.2 Effizientere Syntheseroute zur Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexen

Komplex **60** ist bekannt und direkt aus  $[\text{RuCl}_2(\text{SIMes})(\text{Py})_2(\text{CHPh})]$  **26** und Triphenylphosphin **7** zugänglich. Komplex **60** wurde zunächst von *Grubbs* analog Abbildung 42 synthetisiert.<sup>43</sup>

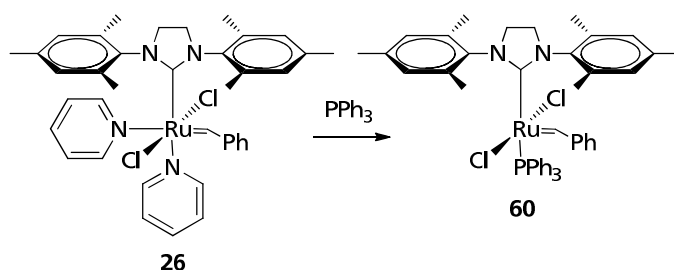


Abbildung 42: Darstellung von  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{PPh}_3)(\text{CHPh})]$  **60** aus dem *Grubbs Komplex dritter Generation* **26**.

*Ren He* gelang es 2007, die Synthese von Komplex **60** deutlich zu vereinfachen. Ihm gelang die Darstellung aus  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CHPh})]$  **10** und dem entsprechenden NHC.<sup>115, 116</sup>

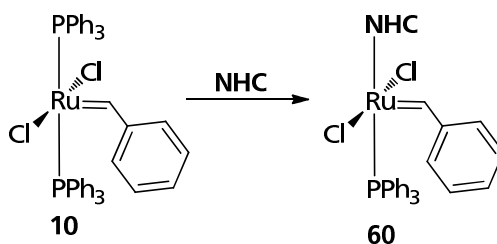


Abbildung 43: Synthese von  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{PPh}_3)(\text{CHPh})]$  **60** nach *Ren He*.

*Nolan* war der erste, der den zu Verbindung **60** analogen Komplex mit ungesättigtem NHC  $[\text{RuCl}_2(\text{IMes})(\text{PPh}_3)(\text{CHPh})]$  **61** ebenfalls aus Komplex **10** darstellte.<sup>33</sup> Die Ausbeuten für die Substitution von  $\text{PPh}_3$  **7** gegen das entsprechende NHC liegen bei 77 % beziehungsweise 80 %.

Der  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CHPh})]$ -Komplex **10** kann in einem Schritt entsprechend Abbildung 44 dargestellt werden.  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  **4** wird dazu bei  $-78^\circ\text{C}$  mit *in situ* hergestelltem Phenyl Diazomethan **6** umgesetzt.<sup>114, 117</sup> Der Grubbs I analoge Komplex **10** ist auf diese Weise mit einer Ausbeute von 90 % zugänglich.

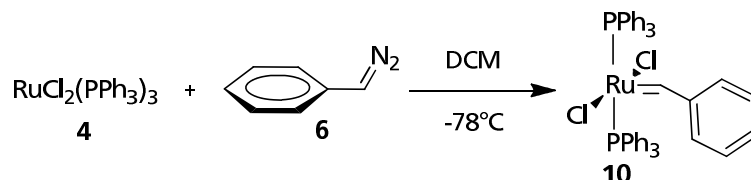
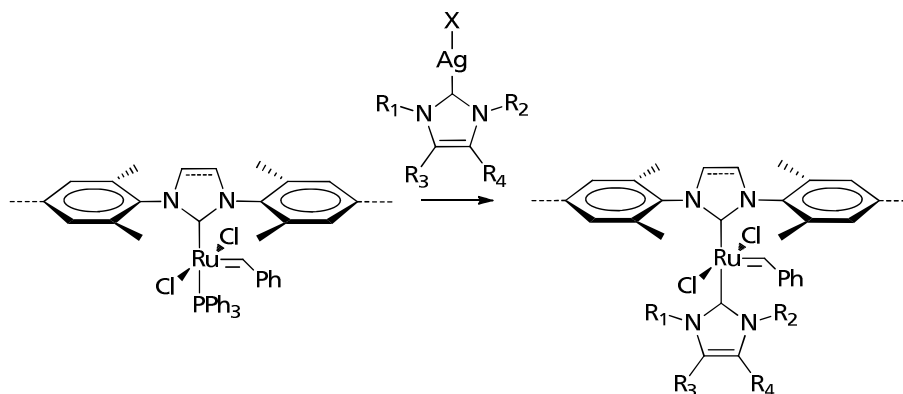


Abbildung 44: Darstellung von  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CHPh})]$  **10** aus  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  **4** und Phenyl diazomethan **6**.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang die Umsetzung der zuvor erwähnten Komplexe **60** und **61** mit verschiedenen  $[\text{AgI}(\text{NHC}_{\text{ewg}})]$ -Komplexen. Die Synthese von vier bekannten Komplexen  $[\text{RuCl}_2(\text{SIMes})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$  **27 a, e, g, h** sowie sechs neuen  $[\text{RuCl}_2(\text{IXyl})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexen **56 a-f** gelang, wie aus Abbildung 45 ersichtlich, in nahezu quantitativen Ausbeuten.



**27  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$**

**a** ( $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{Me}$ ;  $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{H}$ ) Ausbeute: 89%

**e** ( $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{Et}$ ;  $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{Cl}$ ) Ausbeute: 92%

**g** ( $\text{R}_1=\text{Me}$ ,  $\text{R}_2=\text{Pr}$ ;  $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{Cl}$ ) Ausbeute: 94%

**h** ( $\text{R}_1=\text{Me}$ ,  $\text{R}_2=\text{Pr}$ ;  $\text{R}_3=\text{NO}_2$ ,  $\text{R}_4=\text{H}$ ) Ausbeute: 90%

**NHC** = *N,N'*-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolinyliden

**56  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$**

**a** ( $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{Pr}$ ;  $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{Cl}$ ) Ausbeute: 91%

**b** ( $\text{R}_1=\text{Me}$ ,  $\text{R}_2=\text{Pr}$ ;  $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{Cl}$ ) Ausbeute: 93%

**c** ( $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{Me}$ ;  $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{CN}$ ) Ausbeute: 94%

**d** ( $\text{R}_1=\text{Me}$ ,  $\text{R}_2=\text{Pr}$ ;  $\text{R}_3=\text{NO}_2$ ,  $\text{R}_4=\text{H}$ ) Ausbeute: 90%

**e** ( $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{Me}$ ;  $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{H}$ ) Ausbeute: 85%

**f** ( $\text{R}_1=\text{Me}$ ,  $\text{R}_2=\text{Pr}$ ;  $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{H}$ ) Ausbeute: 88%

**NHC** = *N,N'*-Bis(2,6-dimethylphenyl)-imidazolinyliden

Abbildung 45: Darstellung der  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexe **27 a, e, g, h** und **56 a-f**.

---

Die Gesamtausbeute über alle drei Schritte ausgehend von  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  **4** liegt bei 70 %. Sie ist somit deutlich höher als bei Verwendung der üblichen Syntheseroute, in welcher die Gesamtausbeute 29 % - 46 % beträgt. Ein zusätzlicher Vorteil ergibt sich aus der Reduzierung der Syntheseschritte von sechs auf nun drei.

Die dargestellten Komplexe sind, mit Ausnahme von Komplex **56 e** ( $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{H}$ ), sehr stabil und können an Luft gelagert werden. In Lösung verhält es sich anders, hier wird bereits nach wenigen Stunden eine Zersetzung beobachtet.

Die Komplexe **56 b**, **d** und **f**, welche je zwei verschiedene Alkylsubstituenten an den Stickstoffatomen tragen, liegen als zwei Rotamere im Verhältnis 2:1 vor. Diese Beobachtung wurde zuvor bereits für deren Analoga mit gesättigtem Backbone **27** gemacht.

### 3.1.3 Cyclovoltammetrische Vermessung der ungesättigten [RuCl<sub>2</sub>(NHC)(NHC<sub>ewg</sub>)(CHPh)]-Komplexe **56 a-f**

Die im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisierten Komplexe **56 a-f** wurden mittels Cyclischer Voltammetrie untersucht. Die Lage des Redoxpotentials des Metallzentrums lässt Rückschlüsse auf die Donoreigenschaften des Liganden zu.<sup>118</sup> Abbildung 46 zeigt beispielhaft das Cyclovoltammogramm von Komplex **56 a**.

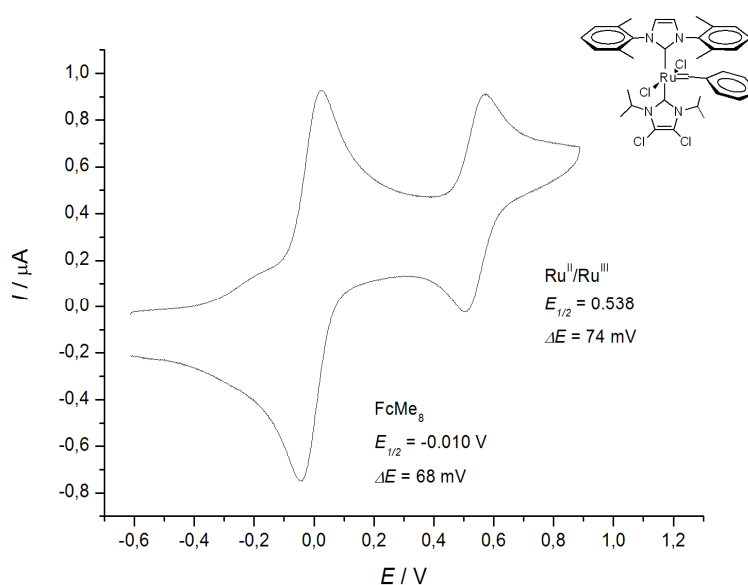
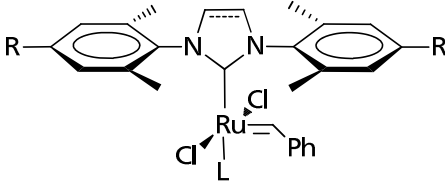
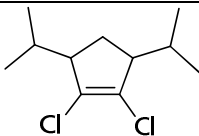
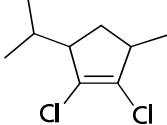
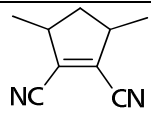
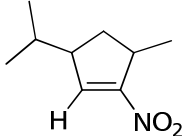
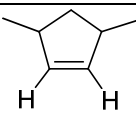
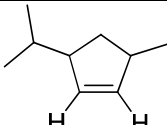


Abbildung 46: Cyclovoltammogramm von Komplex **56 a**.

Es ist eine Differenz zwischen Oxidations- und Reduktionswelle von  $\Delta E = 74$  mV zu beobachten. Als ideal gilt ein Wert von  $\Delta E = 56.5$  mV (25°C) für einen quasi reversiblen Ein-Elektron-Prozess<sup>119</sup>. Für Messungen sollte der Wert bei 80-100 mV liegen. Ist das Kriterium der Reversibilität erfüllt, so kann das Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  der Verbindung bestimmt werden. Dieses ist das arithmetische Mittel aus den Maxima der Oxidations- und der Reduktionswelle. Als interner Standard wurde Octametylferrocen ( $E_{1/2} = -0.010$  V) verwendet. Die Halbstufenpotentiale aller vermessenen Komplexe **56 a-f** sind in Tabelle 1 dargestellt. Zum Vergleich sind ebenfalls die Halbstufenpotentiale der entsprechenden [RuCl<sub>2</sub>(SIMes)(NHC<sub>ewg</sub>)(CHPh)]-Komplexe **27** aufgeführt.

Tabelle 1: Halbstufenpotentiale der  $[\text{RuCl}_2(\text{IXyl})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexe **56 a-f** und Vergleich der Werte mit denen der gesättigten Analoga.

				
		E/V ( $E_a-E_c$ )/(mv)		E/V ( $E_a-E_c$ )/(mv)
	<b>56a</b>	<b>0.538 (74)</b>	<b>27f</b>	<b>0.528 (76)</b>
	<b>56b</b>	<b>0.573 (78)</b>	<b>27g</b>	<b>0.556 (82)</b>
	<b>56c</b>	<b>0.727 (75)</b>	<b>27d</b>	<b>0.711 (74)</b>
	<b>56d</b>	<b>0.627 (68)</b>		
	<b>56e</b>	<b>0.492 (64)</b>	<b>27a</b>	<b>0.482 (67)</b>
	<b>56f</b>	<b>0.474 (88)</b>		

Alle im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisierten Komplexe zeichnen sich durch eine reversible Redoxchemie auf. Das mit Abstand höchste Redoxpotential weist mit  $E_{1/2} = 0.727$  V Komplex **56 c** auf, der einen mit zwei Cyanogruppen substituierten  $\text{NHC}_{\text{ewg}}$ -Liganden trägt. Der Komplex mit dem niedrigsten Halbstufenpotential ist mit  $E_{1/2} = 0.474$  V Komplex **56 f**, der als Substituenten eine Methyl-, eine *iso*-Propyl-Gruppe sowie zwei Wasserstoffatome trägt.

Da die neu synthetisierten  $[\text{RuCl}_2(\text{IXyl})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexe **56 a-f** sich durch die Abwesenheit zweier Methylgruppen in *para*-Position zu den Stickstoffatomen des elektronenreicheren  $\text{NHC}$ -Liganden auszeichnen, sind die gemessenen Redoxpotentiale nicht direkt mit denen der aufgeführten  $[\text{RuCl}_2(\text{SIMes})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexe **27** vergleichbar. In vorhergehenden Untersuchungen wurde bereits ermittelt, dass die Komplexe mit  $\text{NHC}$ -Liganden mit

ungesättigtem Backbone ein um circa 20-30 mV niedrigeres Halbstufenpotential als ihre gesättigten Analoga aufweisen.<sup>120</sup> Zusätzlich führt die Abwesenheit von zwei Methylgruppen am *N*-heterocyclischen Carben zu einer Erhöhung des Redoxpotentials um circa 30 mV.<sup>121</sup> Zusammengefasst ist es also nicht verwunderlich, dass die Halbstufenpotentiale der verglichenen Komplexe **27** und **56 a-f** kaum variieren.

### 3.1.4 Ermittlung der katalytischen Aktivität der ungesättigten [RuCl<sub>2</sub>(NHC)(NHC<sub>ewg</sub>)(CHPh)]-Komplexe **56 a-f** in der RCM-Reaktion

Die katalytische Aktivität der im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisierten Komplexe **56 a-f** wurde anhand der Ringschlussmetathese diverser tri- und tetrasubstituierter Substrate ermittelt. Die bekannten Ruthenium-Komplexe **27** wiesen bereits eine ausgesprochen hohe Reaktivität in der Metathese dieser äußerst schwierig umzusetzenden Substrate auf.<sup>122-124</sup> Zunächst wurden Umsatz-Zeit-Kurven für die Umsetzung des sterisch gehinderten Substrates **62** mit drei Ruthenium-Katalysatoren **56 b**, **c** und **e** ermittelt.

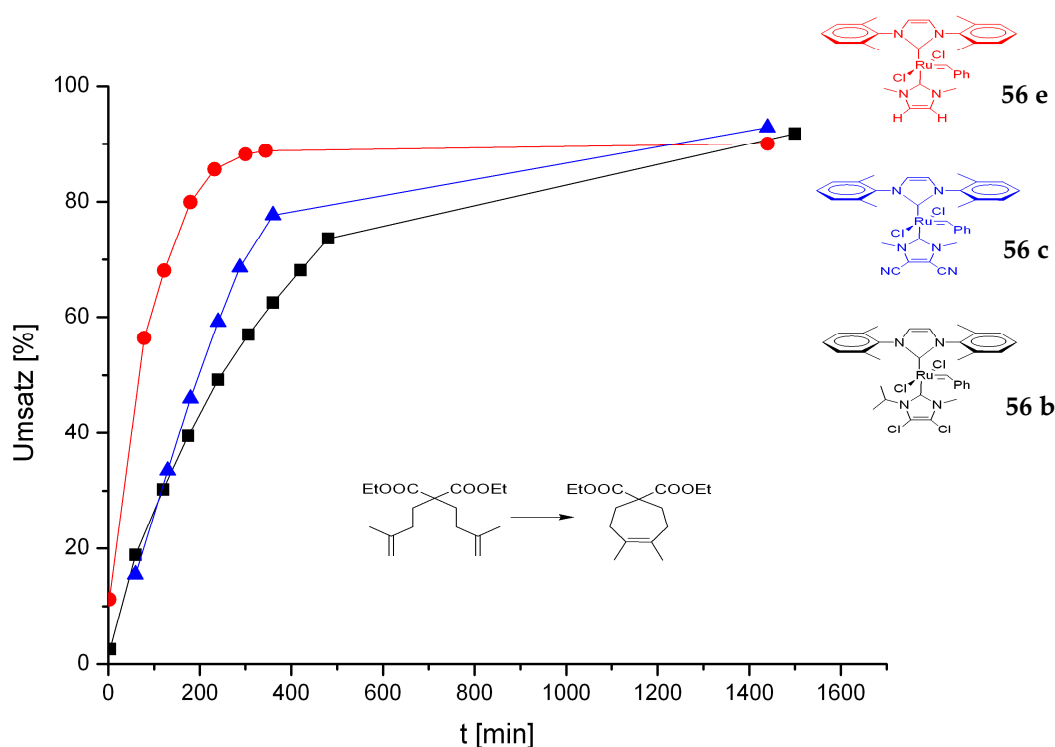


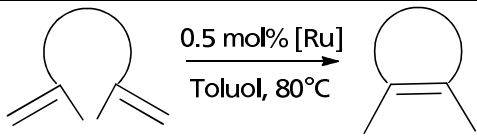
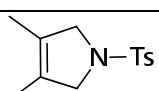
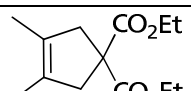
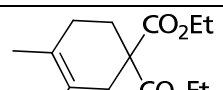

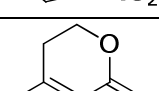
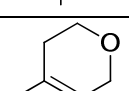
Abbildung 47: Umsatz-Zeit-Kurven der Umsetzung von Substrat **62** mit Komplexen **56 b**, **c**, **e**.

Aus Abbildung 47 ist ersichtlich, dass alle getesteten Katalysatoren nach 24 Stunden hohe Umsätze in der Ringschlussmetathese des gewählten Substrates liefern. In allen Fällen liegt die Ausbeute bei circa 90 %.

Betrachtet man die Initiierungsphase der Umsetzung des Diens **62** mit den getesteten Katalysatoren, so erkennt man jedoch deutliche Unterschiede. Komplex **56 e** weist die höchste Initiierungsgeschwindigkeit auf. Auf Grund dieser Beobachtung ist davon auszugehen, dass in diesem Fall der NHC<sub>ewg</sub>-Ligand besonders labil gebunden ist und die Dissoziation vom Ruthenium-Komplex bevorzugt verläuft. Diese Beobachtung deckt sich mit der Tatsache, dass Komplex **56 f** die mit Abstand geringste Stabilität in Lösung aufweist.

Insgesamt wurde die Aktivität der Komplexe **56 a-f** in der Ringschlussmetathese von sechs verschiedenen Substraten getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Screening der katalytischen Eigenschaften der Komplexe **56 a-f** in der RCM-Reaktion sterisch gehinderter Substrate.

								
Produkt	Umsatz [%]							
	56a	56b	56c	56d	56e	56f	27f	25
	88	97	-	62	93	77	99	98
	30	35	2	44	47	37	84	48
	86	99	-	83	99	-	99	99
	74	92	93	-	90	-	95	60
	17	-	1	17	23	<1	-	26
	88	52	51	70	91	58	95	98



---

Die Aktivität der untersuchten Katalysator-Komplexe variiert je nach Komplex beziehungsweise Substrat. Es gibt nicht einen Katalysator, der in allen getesteten Reaktionen die höchsten Umsatzraten generiert. Alles in allem ist jedoch ersichtlich, dass Komplex **56 e** die insgesamt besten Umsätze liefert. Hingegen weist Komplex **56 c** die niedrigste Aktivität auf. Diese Beobachtung wurde bereits für den analogen Komplex mit gesättigtem NHC-Ligand gemacht. Trotz der schlechten Donoreigenschaften des Cyano-substituierten NHCs ist die Dissoziation sehr langsam. Offensichtlich ist die Ruthenium-NHC-Bindung in diesem Falle sehr stark, eventuell weil die schwachen  $\sigma$ -Donoreigenschaften des Liganden durch die starken  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften überlagert werden.<sup>59</sup> Tabelle 2 zeigt zusätzlich zu den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Komplexen ebenfalls die katalytische Performance der Komplexe **27 f** und **25**. Hierbei handelt es sich um den ersten  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplex sowie den  $[\text{RuCl}_2(\text{SIMes})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplex, welcher sich in vorhergehenden Untersuchungen durch die höchsten Umsatzraten auszeichnete. Es ist ersichtlich, dass die Ruthenium-Komplexe mit ungesättigtem NHC-Liganden **56 a-f** bezüglich ihrer katalytischen Aktivität nicht ganz an ihre gesättigten Analoga **27** heranreichen. Trotzdem sind die Umsätze, welche in der Ringschlussmetathese sterisch gehinderter Substrate erzielt werden, im Vergleich mit früheren Studien sehr gut. Hinzu kommt, dass die Komplexe in wenigen Synthesestufen in sehr guten Umsätzen dargestellt werden können.

### 3.1.5 Untersuchung der Dissoziationseigenschaften der $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexe **56 a-f**

Um die Dissoziationseigenschaften, der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexe **56 a-f** zu untersuchen, wurden Pyridinaustauschexperimente durchgeführt. Abbildung 48 zeigt den Austausch des elektronenziehenden NHC-Liganden gegen Pyridin, welcher mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie beobachtet wurde.

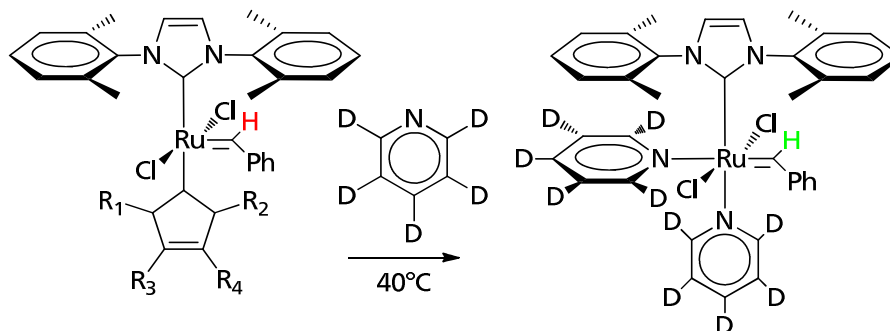


Abbildung 48: Austausch des  $\text{NHC}_{\text{ewg}}$ -Liganden eines  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexes gegen Pyridin.

Ein NHC-Ligand mit stärker elektronenziehenden Substituenten sollte eine schnellere Dissoziation des NHCs bedingen, damit einhergehen sollte eine höhere Pyridinaustauschgeschwindigkeit. Um diese Hypothese zu überprüfen wurden die  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexe **56 a-f** in deuteriertem Pyridin gelöst und anschließend der Austausch des  $\text{NHC}_{\text{ewg}}$ -Liganden gegen Pyridin an Hand der charakteristischen  $^1\text{H}$ -NMR Verschiebungen des Benzyliden-Protons beobachtet. Der entstehende  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{Py})_2(\text{CHPh})]$ -Komplex **63** zeigt ein Signal bei 20.17 ppm. Die Resonanzen der Benzylidenprotonen der Ausgangskomplexe **56 a-f** sind weiter hochfeldverschoben und liegen bei 19.82 ppm – 20.11 ppm. Abbildung 49 zeigt beispielhaft den Austausch des  $\text{NHC}_{\text{ewg}}$ -Liganden des Komplexes **56 d** gegen Pyridin.

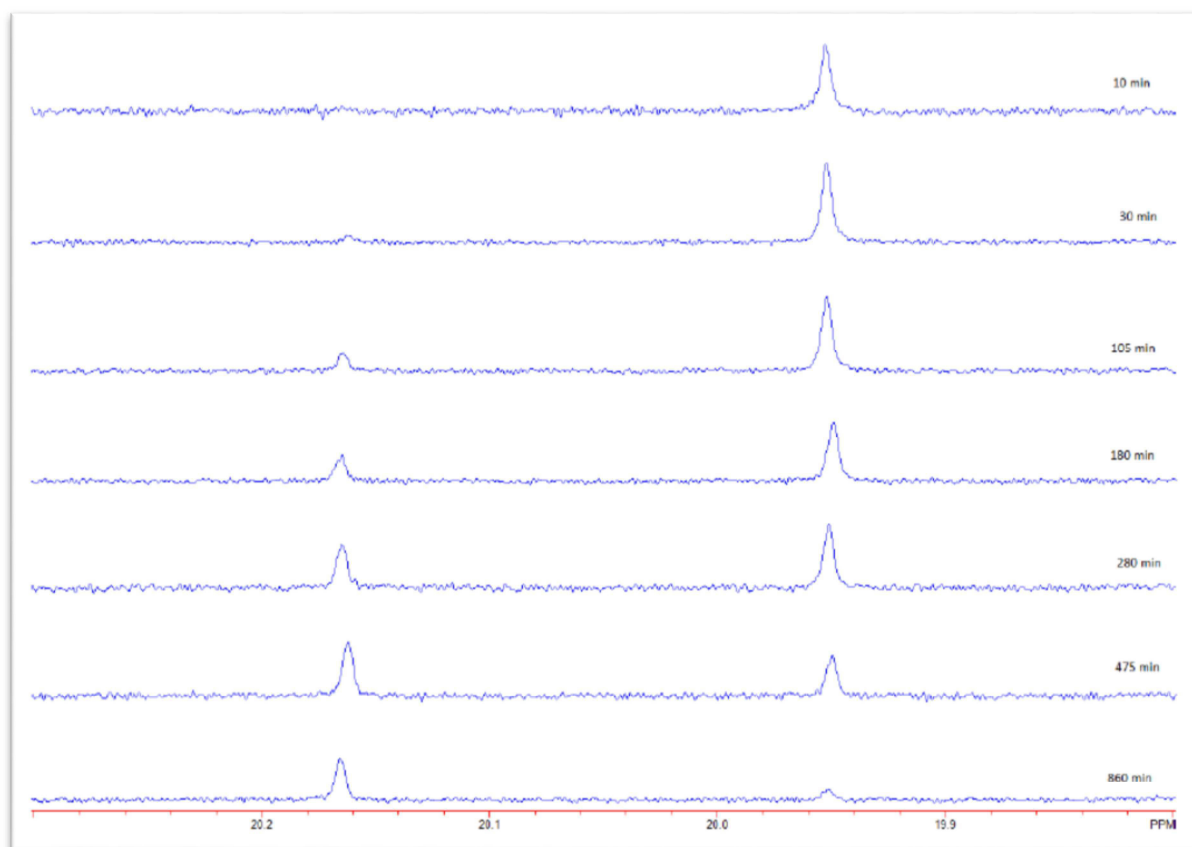


Abbildung 49: Umwandlung des  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexes **56 d** in Komplex **63**, beobachtet mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie.

Zunächst wurde durch Integration der Benzylidensignale für jeden der untersuchten Komplexe eine Umsatz-Zeit-Kurve aufgenommen. Anschließend wurden die Umsatz-Zeit-Kurven nach Gleichung 1 gefittet.

$$y = a \cdot \exp(-c \cdot x) + b \quad (\text{Gleichung 1})$$

$c$  entspricht in Gleichung 1 der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{obs}}$ . Abbildung 50 zeigt die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten beispielhaft für Komplex **56 d**.

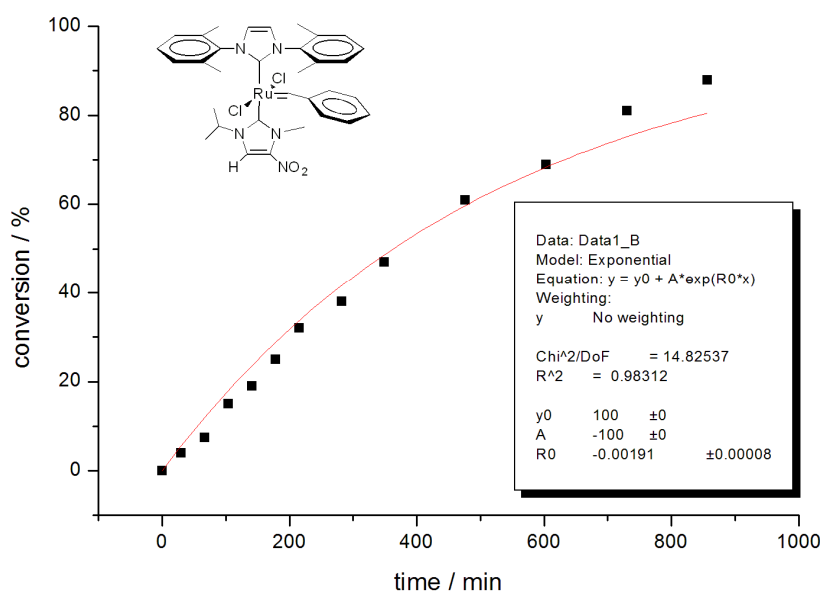


Abbildung 50: Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten  $k_{\text{obs}}$  für den NHC<sub>ewg</sub>-Pyridinaustausch für Komplex **56 d**.

Die Werte für  $k_{\text{obs}}$  der untersuchten Komplexe sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{obs}}$  der mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie untersuchten Komplexe **56**.

L=	Komplex	$k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$
	<b>56 d</b>	$524 \pm 22$
	<b>56 e</b>	$358 \pm 8$
	<b>56 a</b>	$189 \pm 12$
	<b>56 c</b>	$172 \pm 15$

Pyridinaustauschexperimente an analogen Komplexen mit gesättigtem NHC-Liganden ergaben weder eine Korrelation der Pyridinaustauschgeschwindigkeit mit dem elektronenziehenden Charakter NHC<sub>ewg</sub>-Substituenten noch mit der aus den Umsatz-Zeit-Kurven abgeleiteten Initiierungsgeschwindigkeit der

---

[RuCl<sub>2</sub>(SIMes)(NHC<sub>ewg</sub>)(CHPh)]-Komplexe **27** in RCM-Reaktionen.<sup>60</sup> Diese Beobachtung wird im Falle der [RuCl<sub>2</sub>(IXyl)(NHC<sub>ewg</sub>)(CHPh)]-Komplexe **56 a-f** bestätigt. Bereits im Vorfeld wurde vermutet, dass die Bindungsverhältnisse zwischen NHC<sub>ewg</sub>-Ligand und Ruthenium-Zentralatom nicht allein durch eine  $\sigma$ -Bindung erklärt werden können. Bereits *Bielawski* zeigte, dass im Fall der hier verwendeten NHC-Liganden sowohl  $\sigma$ - als auch  $\pi$ -Bindungsanteile zu beobachten sind.<sup>59</sup>

## 3.2 Ethenolyse Reaktionen

### 3.2.1 Ethenolyse von Ölsäuremethylester

Bei der Ethenolyse handelt es sich um eine Variante der Olefinmetathese, bei der ein internes Olefin mit Ethen zu zwei terminalen Olefinen umgesetzt wird. Vor allem in der Umsetzung von Nachwachsenden Rohstoffen gewann die Ethenolyse in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung. Die Ethenolyse von Ölsäuremethylester **54** liefert, wie aus Abbildung 51 ersichtlich, 1-Decen **64** sowie Methyl-9-Decenoat **65** als Produkte. Des Weiteren entstehen durch Homometathese 9-Octadecen **66** und Dimethyl-9-Octadecen-1,18-Dioat **67**.

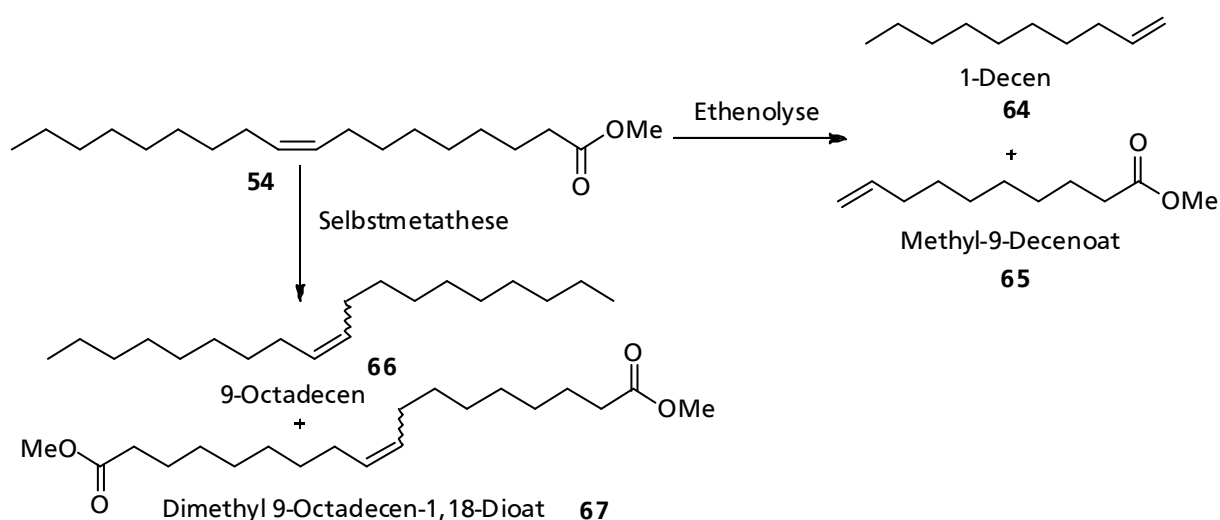


Abbildung 51: Produkte der Ethenolyse sowie Selbstmetathese von Ölsäuremethylester **54**.

Wie hoch der Anteil an Homometatheseprodukten ist, ist sowohl von den Reaktionsbedingungen als auch vom verwendeten Katalysator abhängig. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die katalytische Aktivität der in Abbildung 52 dargestellten Rutheniumkomplexe in der Ethenolyse von Ölsäuremethylester **54** untersucht. Des Weiteren wurde deren Selektivität bezüglich der Ethenolyse gegenüber der Homometathese bestimmt.

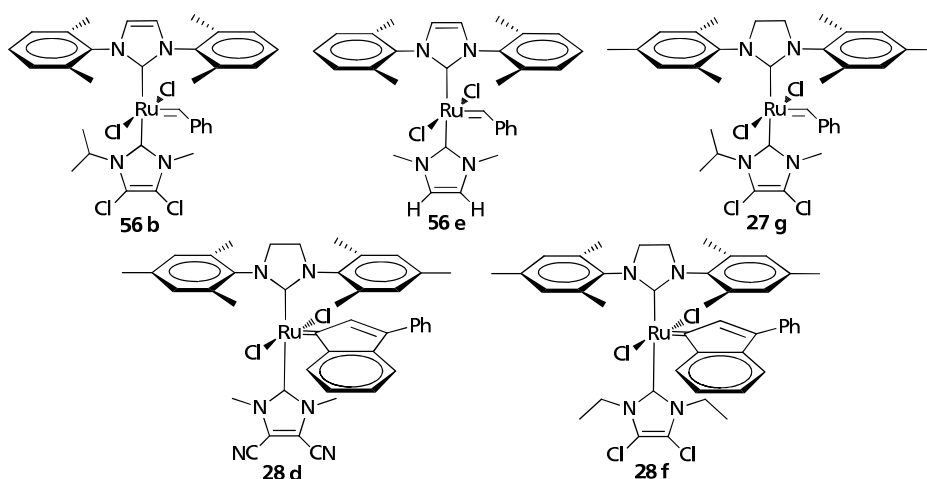
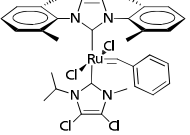
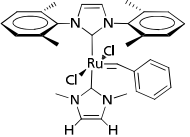
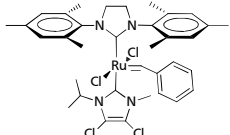
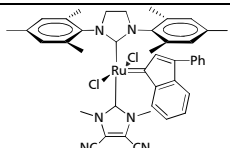
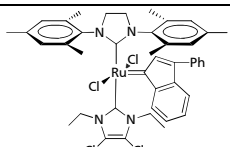


Abbildung 52: In der Ethenolyse von Ölsäuremethylester **54** getestete bis-NHC-Komplexe.

Tabelle 4 zeigt die Screening-Ergebnisse für die in Abbildung 52 gezeigten *Grubbs*-Komplexe. Die Analyse des Reaktionsgemisches erfolgt per Gaschromatographie. Um die katalytische Aktivität der ausgewählten  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexe zu vergleichen, wurden sie zunächst unter konstanten Bedingungen in der Ethenolyse von Ölsäuremethylester **54** getestet. Die Umsetzung erfolgte bei 80°C und 7 Bar Ethendruck mit 1 mol% Katalysator-Komplex.

Tabelle 4: Vergleich der katalytischen Aktivität verschiedener bis-NHC-Komplexe in der Ethenolyse von Ölsäuremethylester **54**.

Katalysator-Komplex		Umsatz [%]	Selektivität <sub>Ethenolyse</sub> [%]
	<b>56 b</b>	75	81
	<b>56 e</b>	63	72
	<b>27 g</b>	90	94
	<b>28 d</b>	79	86
	<b>28 f</b>	92	95

Reaktionsbedingungen: 100 mg Substrat, 1 mol% Katalysator, 80°C, 7 bar Ethen, 23 h, 3 ml Toluol.

Aus Tabelle 4 ist ersichtlich, dass der  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{Ind})]$ -Komplex **28 f** mit einem Gesamtumsatz von 92% und einer Selektivität bezüglich der Ethenolyse gegenüber der Homometathese von 95% die besten Ergebnisse liefert.

Im Folgenden wurde der Präkatalysator **28 f** hinsichtlich der optimalen Reaktionsbedingungen getestet.



Zunächst wurde die Reaktionsdauer variiert. Wie aus Tabelle 5 ersichtlich ist, führt eine zu hohe Reaktionsdauer zu einer Verminderung des Umsatzes sowie der Selektivität.

Tabelle 5: Variation der Reaktionszeit in der Ethenolyse von Methyloleat **54**.

Reaktionszeit [h]	Umsatz [%]	Selektivität <sub>Ethenolyse</sub> [%]
23	92	95
66	58	80

Reaktionsbedingungen: 100 mg Substrat, 1 mol% Katalysator **28 f**, 7 bar Ethen, 80°C, 3 ml Toluol.

Der geringere Umsatz sowie die schlechtere Selektivität bei längerer Reaktionsdauer ist darauf zurückzuführen, dass in diesem Fall nicht bevorzugt die kinetischen Produkte gebildet werden.

Erhöht man die Reaktionstemperatur von 80°C auf 100°C, so erkennt man ebenfalls eine Verminderung des Umsatzes sowie der Selektivität. Dies ist in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Variation der Reaktionstemperatur in der Ethenolyse von Methyloleat **54**.

Temperatur [°C]	Umsatz [%]	Selektivität <sub>Ethenolyse</sub> [%]
80	92	95
100	85	89

Reaktionsbedingungen: 100 mg Substrat, 1 mol% Katalysator **28 f**, 7 bar Ethen, 23 h, 3 ml Toluol.

Variiert man die Substrat-Konzentration, so wird ersichtlich, dass eine höhere Verdünnung zu einer Erhöhung des Umsatzes sowie der Selektivität führt (Tabelle 7).

Tabelle 7: Variation der Substrat-Konzentration in der Ethenolyse von Methyloleat **54**.

Verdünnung	Umsatz [%]	Selektivität <sub>Ethenolyse</sub> [%]
3 ml Toluol	92	95
30 ml Toluol	98	99

Reaktionsbedingungen: 100 mg Substrat, 1mol% Katalysator **28 f**, 7 bar Ethen, 23 h, 80°C.

---

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass für die Ethenolyse von Ölsäuremethylester der  $[\text{RuCl}_2(\text{SIMes})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{Ind})]$ -Komplex **28 f** unter den getesteten Präkatalysatoren die höchste Performance bietet. Der Umsatz liegt unter optimierten Bedingungen bei 98% und die Selektivität bezüglich der Ethenolyse-Reaktion bei beachtlichen 99%.

### 3.2.2 Ethenolyse von Squalen

Da die Verfügbarkeit fossiler Rohstoffe immer geringer wird, werden nachwachsende Ressourcen sowohl als Energielieferanten wie auch als chemische Rohstoffe immer wichtiger. Zu den katalytisch umgesetzten Substraten zählen Saccharide, pflanzliche Öle, tierische Fette und Terpene.<sup>106</sup>

Für die Olefinmetathese sind vor allem die Methylester pflanzlicher Öle interessant. Diese können mittels Kreuzmetathese, Ethenolyse sowie Enin-Metathese umgesetzt werden.<sup>125, 126</sup> Polyterpene, wie zum Beispiel Naturkautschuk **46**, dessen Weltjahresproduktion 2007 bei 9.7 Millionen Tonnen lag, wurden bezüglich Metathese bisher weitgehend ignoriert.

Das hohe Maß an Stereoregularität bezüglich der Doppelbindungsgeometrie sowie der Verknüpfung machen Naturkautschuk **46** zu einem äußerst interessanten Substrat für die Ethenolyse-Reaktion.

Die Ethenolyse von Naturkautschuk **46** führt, neben Isopren, zu sehr vielen makromolekularen und oligomeren Produkten. Dies macht den Vergleich verschiedener Katalysatoren und Reaktionsbedingungen bezüglich der katalytischen Performance in dieser Reaktion schwierig. Um die Analyse der Reaktionsprodukte zu vereinfachen, wurde für die Bestimmung der optimalen Reaktionsbedingungen sowie des aktivsten Katalysators Squalen **43** als Modellsubstanz verwendet. Bei Squalen **43** handelt es sich um ein lineares Triterpen, welches aus Olivenöl oder Haifischleber gewonnen werden kann.<sup>76</sup> Als Modellsubstrat eignet es sich auf Grund der dem Naturkautschuk **46** ähnlichen Doppelbindungsisomerie. Die Doppelbindungen sind allerdings, im Gegensatz zu Naturkautschuk **46**, *trans*-konfiguriert. Sowohl Squalen **43**, als auch alle Ethenolyse-Produkte des Squalens, sind GC-gängig, die Analytik der Reaktionsmischung ist also wesentlich einfacher als im Fall des Kautschuks. Abbildung 53 zeigt die Produkte der Ethenolyse von Squalen **43**.

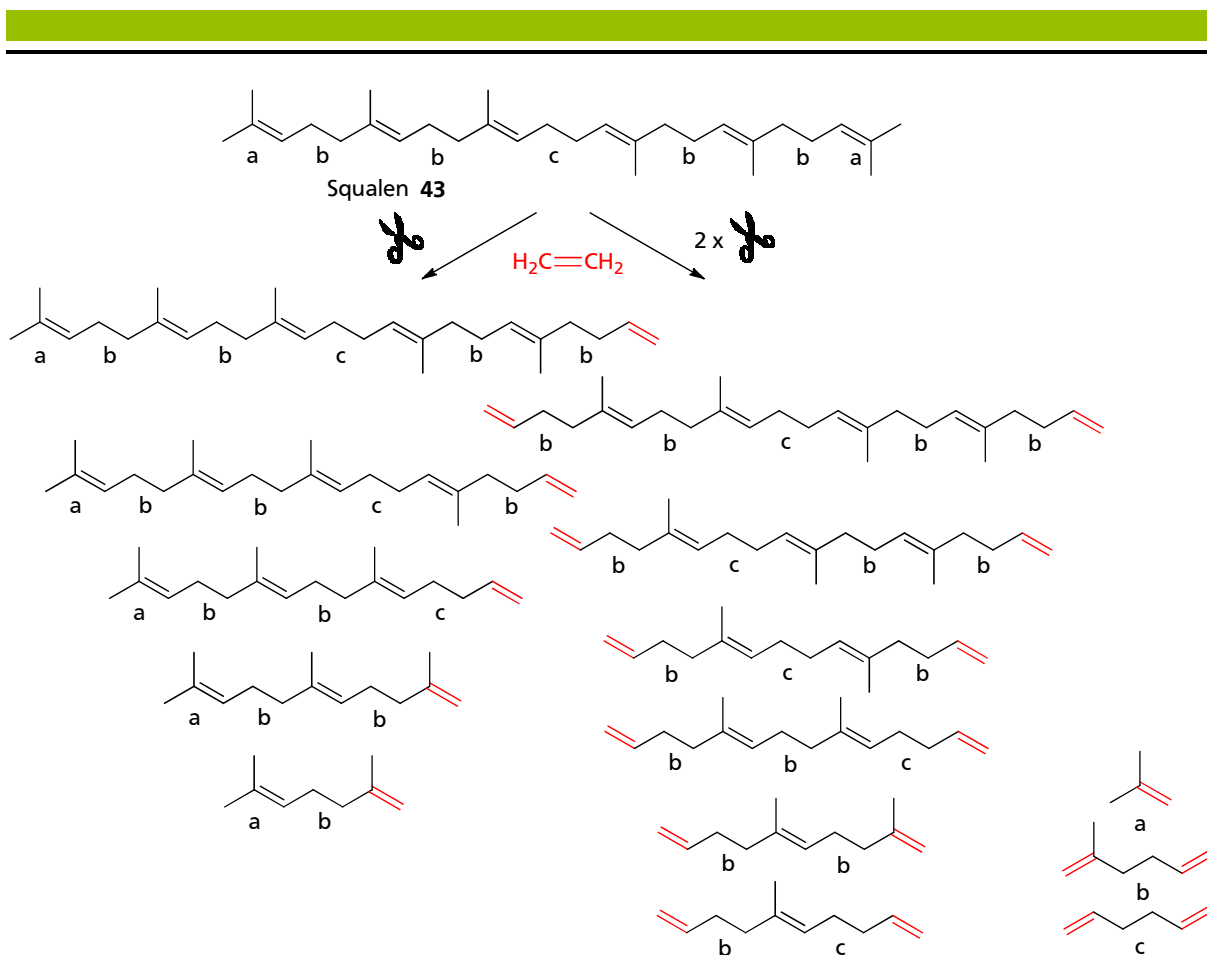


Abbildung 53: Primär- und Sekundärprodukte der Ethenolyse von Squalen 43.

Bei der Ethenolyse von Squalen 43 entstehen insgesamt 14 Produkte, die alle im Rahmen dieser Arbeit isoliert und mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektroskopie charakterisiert werden konnten. Generell lassen sich die Produkte in zwei Gruppen einteilen. Die Primärprodukte, welche in Abbildung 53 auf der linken Seite dargestellt sind, sind durch einen einzigen Ethenolyse-Schritt zugänglich. Zur Darstellung der Sekundärprodukte hingegen sind mindestens zwei Ethenolyse-Schritte nötig. Zusätzlich steht die Ethenolyse immer in Konkurrenz zur Kreuzmetathese. Es ist also ebenfalls denkbar, dass zwei Squalen-Moleküle beziehungsweise Squalen-Abbauprodukte miteinander reagieren. Diese unproduktiven Reaktionen sollen durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen auf ein Minimum reduziert werden. Abbildung 54 zeigt die in der Ethenolyse von Squalen 43 getesteten Katalysator-Komplexe.

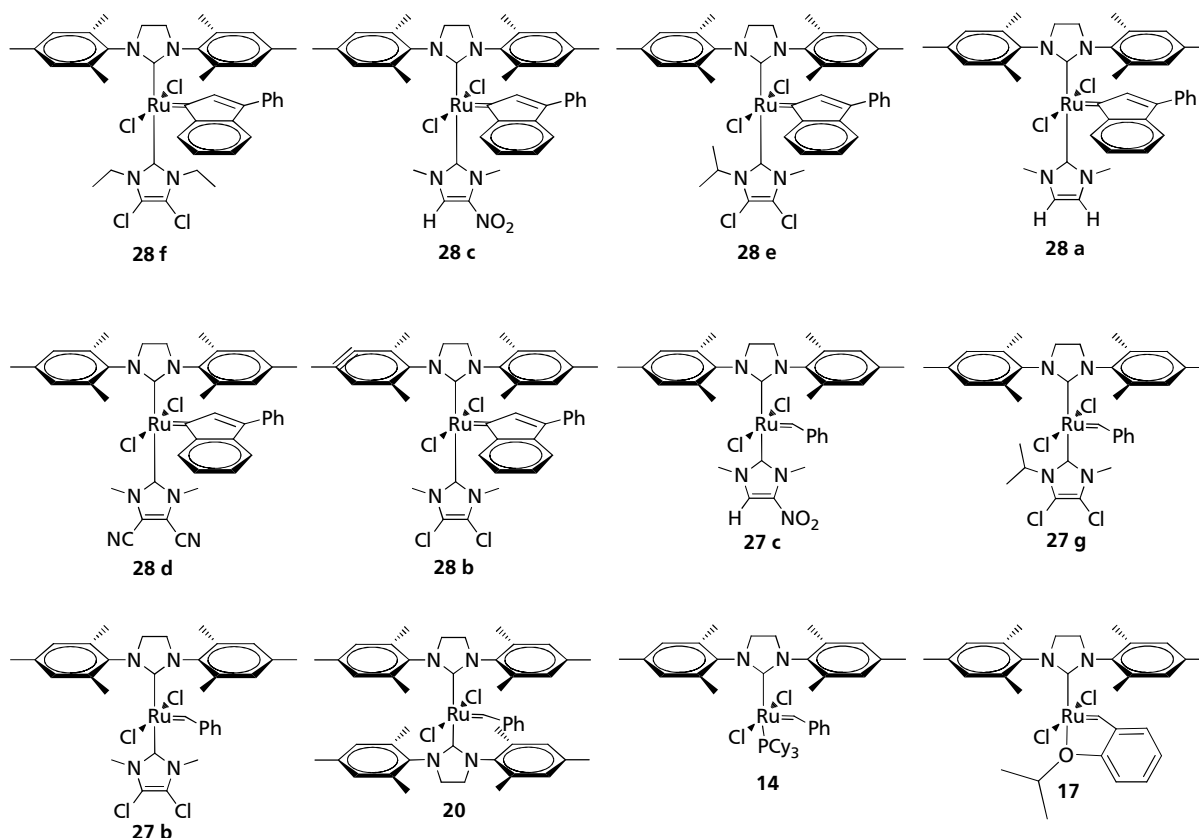


Abbildung 54: In der Ethenolyse von Squalen **43** getestete *Grubbs*-Komplexe.

Die Ethenolyse von Squalen **43** wurde zunächst mit 0.1 mol% Katalysator-Komplex pro Doppelbindung in Toluol durchgeführt. Dies führt zu einer vollständigen Umsetzung des Squalens **43**. Abbildung 55 zeigt beispielhaft das Gaschromatogramm einer Reaktionsmischung der Spaltung von Squalen **43**. Alle in Abbildung 53 dargestellten Ethenolyse-Produkte, mit Ausnahme der sehr flüchtigen Produkte  $C_4H_8$  und  $C_6H_{10}$ , konnten in der Reaktionslösung nachgewiesen werden. Wie angenommen sind die Produkte, welche durch einen einzigen Ethenolyse-Schritt erhalten werden können, in besonders hohem Maße vertreten.

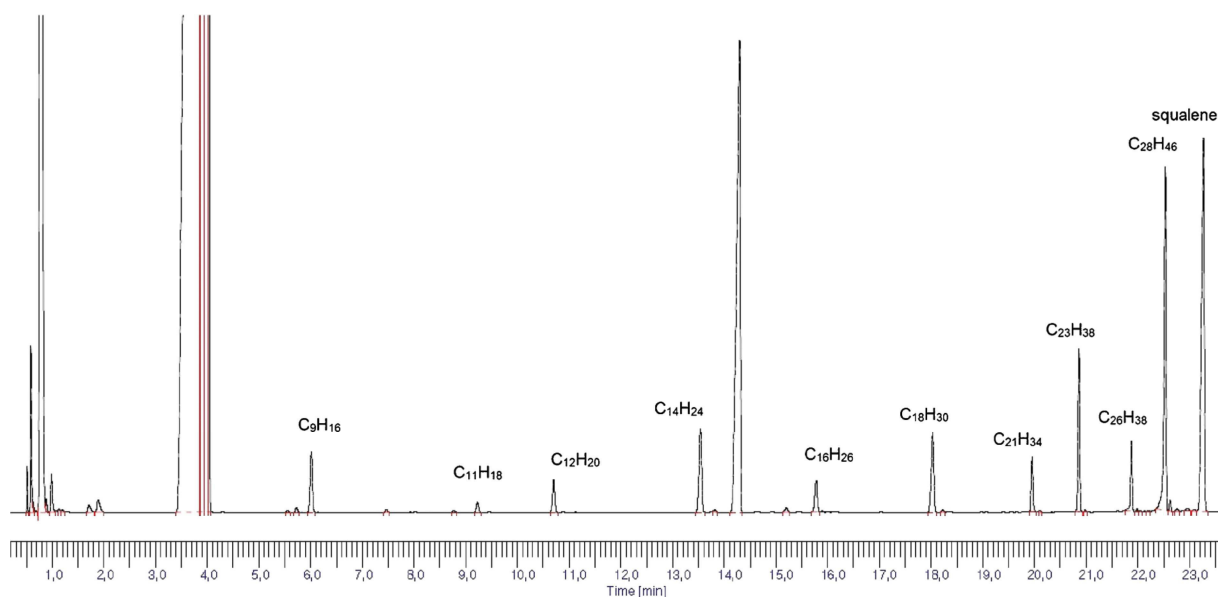


Abbildung 55: Gaschromatogramm der Reaktionslösung der Ethenolyse von Squalen **43**.

Um die Umsätze der Ethenolyse von Squalen **43** per Gaschromatographie bestimmen zu können, wurde *n*-Tetradekan **68** als interner Standard verwendet. Die Tatsache, dass in der Reaktionsmischung mehr C<sub>28</sub>H<sub>46</sub> als C<sub>23</sub>H<sub>38</sub> vorhanden ist, verdeutlicht, dass die Ethenolyse-Reaktion bevorzugter an der Peripherie des Squalen-Moleküls **43** stattfindet. Des Weiteren zeigt sich, dass der Anteil an Nebenprodukten sehr gering ist. Außer den GC-Peaks, welche den erwarteten Ethenolyse-Produkten zugeordnet werden können, werden keine nennenswerten Signale detektiert. Sowohl Kreuzmetathese- als auch Isomerisierungsreaktionen finden folglich nur in sehr geringem Maße statt.

Um die optimalen Bedingungen der Ethenolyse von Squalen **43** zu finden, wurden zwölf Ruthenium-Komplexe unter verschiedenen Reaktionsbedingungen getestet. Die Ergebnisse des Katalysator-Screenings sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Untersuchung der Ethenolyse von Squalen **43** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Versuchsnummer	Katalysator-Komplex	Kat. – Beladung [mol%]	Reaktionsbedingungen (Temperatur, Reaktionsdauer, Lösemittel) Ethendruck: 7 Bar	Umsatz [%]
1	<b>28 f</b>	0.1	100°C, 20h, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	99%
2	<b>28 f</b>	0.1	100°C, 6h, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	99%
3	<b>28 f</b>	0.05	100°C, 6h, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	82%
4	<b>28 f</b>	0.01	100°C, 3h, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	33%
5	<b>28 f</b>	0.01	100°C, 1h, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	36%
6	<b>28 f</b>	0.01	120°C, 3h, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	65%
7	<b>28 f</b>	0.01	120°C, 1h, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	32%
8	<b>28 f</b>	0.01	120°C, 3h, Toluol	65%
9	<b>28 f</b>	0.005	120°C, 3h, Toluol	25%
10	<b>28 f</b>	0.005	140°C, 3h, Toluol	20%
11	<b>28 f</b>	0.005	120°C, 3h, Toluol	35%
12	<b>28 f</b>	0.005	120°C, 3h, Toluol	45%
13	<b>28 f</b>	0.005	120°C, 3h, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3%
14	<b>28 f</b>	0.005	120°C, 3h, Pentan	5%
15	<b>28 f</b>	0.005	120°C, 3h, C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	1%
16	<b>28 d</b>	0.005	120°C, 3h, Toluol	2%
17	<b>28 e</b>	0.005	120°C, 3h, Toluol	3%
18	<b>28 e</b>	0.01	120°C, 3h, Toluol	33%
19	<b>28 b</b>	0.005	120°C, 3h, Toluol	1%
20	<b>28 c</b>	0.01	120°C, 3h, Toluol	75%
21	<b>28 a</b>	0.01	120°C, 3h, Toluol	48%
22	<b>27 g</b>	0.01	120°C, 3h, Toluol	33%
23	<b>27 g</b>	0.005	120°C, 3h, Toluol	6%
24	<b>27 c</b>	0.005	120°C, 3h, Toluol	6%
25	<b>27 b</b>	0.01	120°C, 3h, Toluol	55%
26	<b>20</b>	0.005	120°C, 3h, Toluol	1%
27	<b>20</b>	0.005	140°C, 3h, Toluol	3%
28	<b>14</b>	0.01	120°C, 3h, Toluol	35%
29	<b>17</b>	0.005	120°C, 3h, Toluol	15%

Neben den zwölf eingesetzten Katalysatoren, deren Beladung zwischen 0.005 und 0.1 mol % pro Doppelbindung variiert wurde, wurden fünf verschiedene Lösemittel getestet. Zudem wurde die Reaktionstemperatur von 100°C bis 140°C variiert. Drei

---

verschiedene Squalen-Konzentrationen wurden ebenfalls verglichen. Die Reaktionsdauer lag bei einer bis zwanzig Stunden.

Das umfangreiche Katalysator-Screening ergab, dass für Komplex **28 c** 0.01 mol % [Ru] pro Doppelbindung ausreichend sind, um einen Squalen-Umsatz von 75% zu erzielen. In diesem Fall wurde die Reaktion bei 120°C für drei Stunden in Toluol durchgeführt. Bei Verwendung von 0.005 mol% an Katalysator **28 f** werden immer noch 35% des Squalens **43** zu den Ethenolyse-Produkten umgesetzt.

Vergleicht man die optimierten Reaktionsbedingungen der Ethenolyse unter Katalyse von  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHR})]$ -Komplexen mit den optimalen Bedingungen der RCM-Reaktionen unter Zuhilfenahme eben dieser Katalysatoren, so erkennt man, dass im Fall der Ethenolyse deutlich kürzere Reaktionszeiten sowie erhöhte Temperaturen bevorzugt sind. Längere Reaktionszeiten führen zur erhöhten Bildung von Sekundäethenolyse-Produkten.

Eine Verringerung des Ethendruckes erzeugt nur einen eher kleinen Effekt. Wird der Ethendruck allerdings unter 3 bar eingestellt, so ist eine deutliche Verlangsamung der Reaktion zu beobachten. Außerdem wird in diesem Fall eine deutlich erhöhte Konzentration an Sekundäethenolyse-Produkten beobachtet.

Generell wurde festgestellt, dass die Ruthenium-Indenyliden-Komplexe  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{Ind})]$  **28** eine höhere Aktivität als die entsprechenden Ruthenium-Benzyliden-Komplexe  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$  **27** aufweisen. Die mit *Grubbs-Hoveyda*-Komplex **17** erreichte Ethenolyse-Aktivität ist ähnlich der Aktivität der  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{Ind})]$ -Komplexe **28**, der Anteil der Sekundäethenolyse-Produkte ist allerdings im Vergleich deutlich höher.

Durch gaschromatographische Untersuchungen kann gezeigt werden, dass der Anteil an Sekundäethenolyse-Produkten bei Verwendung der Komplexe **28 f** und **17** gering ist, solange die Squalen-Konzentration unter 10 Gewichtsprozent liegt. Eine Erhöhung der Squalen-Konzentration auf 20 Gewichtsprozent hat eine deutliche Steigerung des Umsatzes sowie des Anteils an Homometathese-Produkten und Doppelbindungsisomeren zur Folge.<sup>127</sup>

### 3.2.3 Ethenolyse von Naturkautschuk

Die in der Ethenolyse von Squalen **43** gewonnenen Erkenntnisse waren die Grundlage der Evaluation der optimalen Reaktionsbedingungen für die Depolymerisationsreaktionen von Naturkautschuk **46** und *Liquid Natural Rubber* **79**.<sup>128, 129</sup>

Während es sich bei Squalen **43** um ein definiertes Molekül mit 30 Kohlenstoffatomen handelt, ist Naturkautschuk **46** ein Polymer mit einer mittleren Molmasse von über 1.000.000 g/mol. Durch die Ethenolyse von Naturkautschuk **46** erhält man neben den in Abbildung 56 dargestellten Molekülen zahlreiche oligomere Produkte.

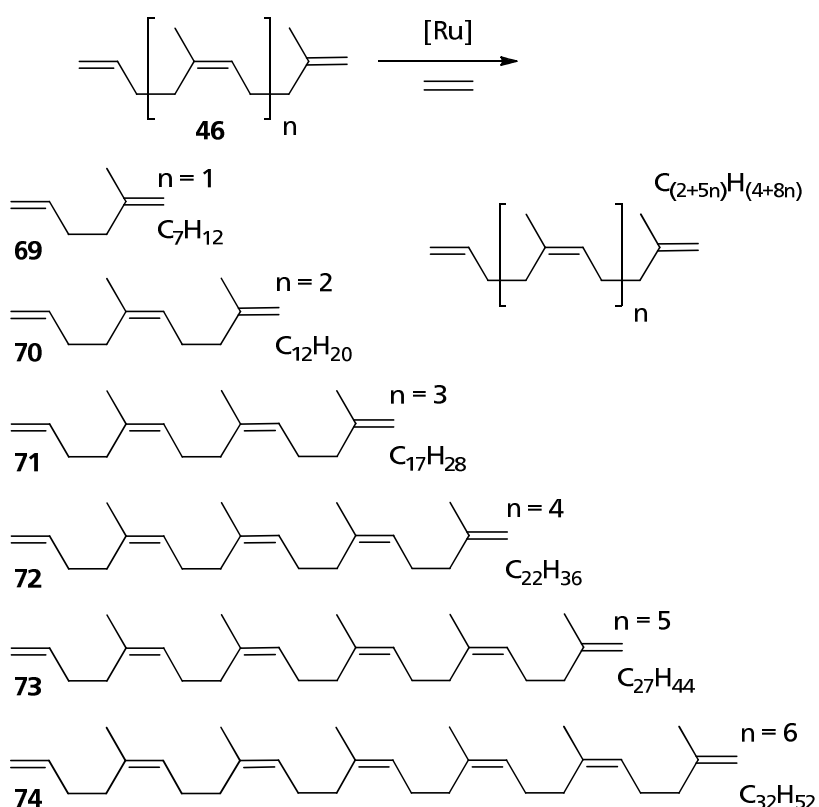


Abbildung 56: Produkte der Ethenolyse von Naturkautschuk **46**.

Auf Grund dessen ist es wesentlich einfacher, die Ethenolyse von Squalen **43** zu untersuchen. Sowohl das Substrat, wie auch alle Reaktionsprodukte, können mittels Gaschromatographie detektiert werden. Im Falle des Naturkautschuks **46** ist dies nicht möglich.

Zur Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen wurde zunächst ein Reaktions-Screening durchgeführt.



Um die Analytik der Reaktionsmischung zu vereinfachen, wurde zunächst *Liquid Natural Rubber 75* als Substrat verwendet. Hierbei handelt es sich um oxidativ gespaltenen Naturkautschuk **46**. Durch die Depolymerisation wird das Molekulargewicht von vormals 1.000.000 g/mol auf circa 40.000 g/mol reduziert.<sup>130</sup> Das Produkt weist eine honigartige Konsistenz auf. Die daraus resultierende erhöhte Löslichkeit erleichtert die Depolymerisation. Abbildung 57 verdeutlicht die Durchführung der Ethenolyse-Reaktionen in einem *Büchi Miniclave* Reaktor.

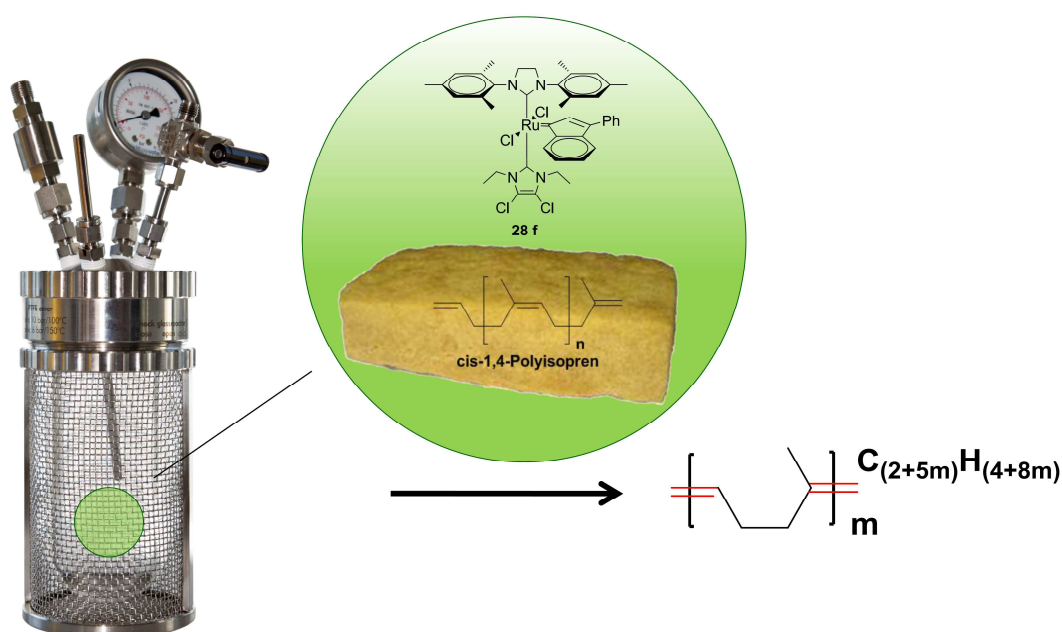
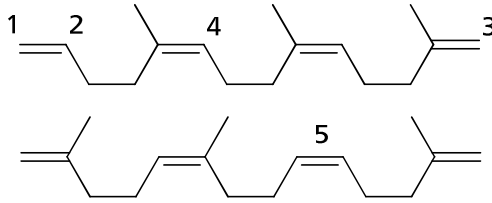


Abbildung 57: Schematische Darstellung der Ethenolyse von *Liquid Natural Rubber 79* und Naturkautschuk **46**.

Die Reaktionen wurden zunächst in  $\text{C}_6\text{D}_6$  durchgeführt. Dies vereinfacht die Analyse der Produktmischung, da der Grad der Depolymerisation sowie der Anteil der durch Homometathese gebildeten Produkte mittels  $^1\text{H}$ -NMR bestimmt werden kann. Die Reaktionslösung kann auf diese Weise direkt und ohne weitere Aufreinigungsschritte vermessen werden. Der Anteil an endständigen Doppelbindungen gibt Aufschluss über die Effektivität der Ethenolyse-Reaktion. Da sich die NMR-Verschiebungen der internen von denen der terminalen Doppelbindungen sowie die Verschiebungen der Kopf-Schwanz- und Schwanz-Schwanz-verknüpften Isopreneinheiten, deutlich unterscheiden, kann durch den Vergleich der Intensitäten der Anteil an Homometatheseprodukt quantifiziert werden (Tabelle 9).

Tabelle 9:  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen der internen und terminalen Doppelbindungen der Reaktionsprodukte der Depolymerisation von Naturkautschuk **46**.

	Proton	NMR-Verschiebung [ppm]
	1	4.9 – 5.08
	2	5.75 – 5.9
	3	4.7
	4	5.1 – 5.2
	5	5.3 – 5.5

Die Analyse der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren der Produktmischungen der Ethenolyse von *Liquid Natural Rubber* **79** zeigt, dass die Depolymerisation erfolgreich verläuft. Der Anteil an Sekundärreaktionsprodukten, wie Doppelbindungsisomeren oder Homometatheseprodukten, ist geringfügig höher als im Fall der Ethenolyse von Squalen **43**. Für die effektive Depolymerisation von *Liquid Natural Rubber* **79** und Naturkautschuk **46** sind etwa 0.1 mol % [Ru] pro Doppelbindung erforderlich. Dies ist zum einen der polymeren Struktur der Substrate geschuldet, zum anderen sind hierfür vermutlich Verunreinigungen in den Polymeren verantwortlich.<sup>95-97</sup>

Trotz allem sind 0.1 mol % der Katalysatorkomplexe **28 f** beziehungsweise **17** ausreichend, um die Depolymerisation von *Liquid Natural Rubber* **79** und Naturkautschuk **46** zu sehr guten Ausbeuten zu führen.

Die in Abbildung 58 dargestellten Oligomere mit  $n = 3$  bis  $n = 6$  der Ethenolyse-Reaktion von Naturkautschuk **46** konnten isoliert und charakterisiert werden.



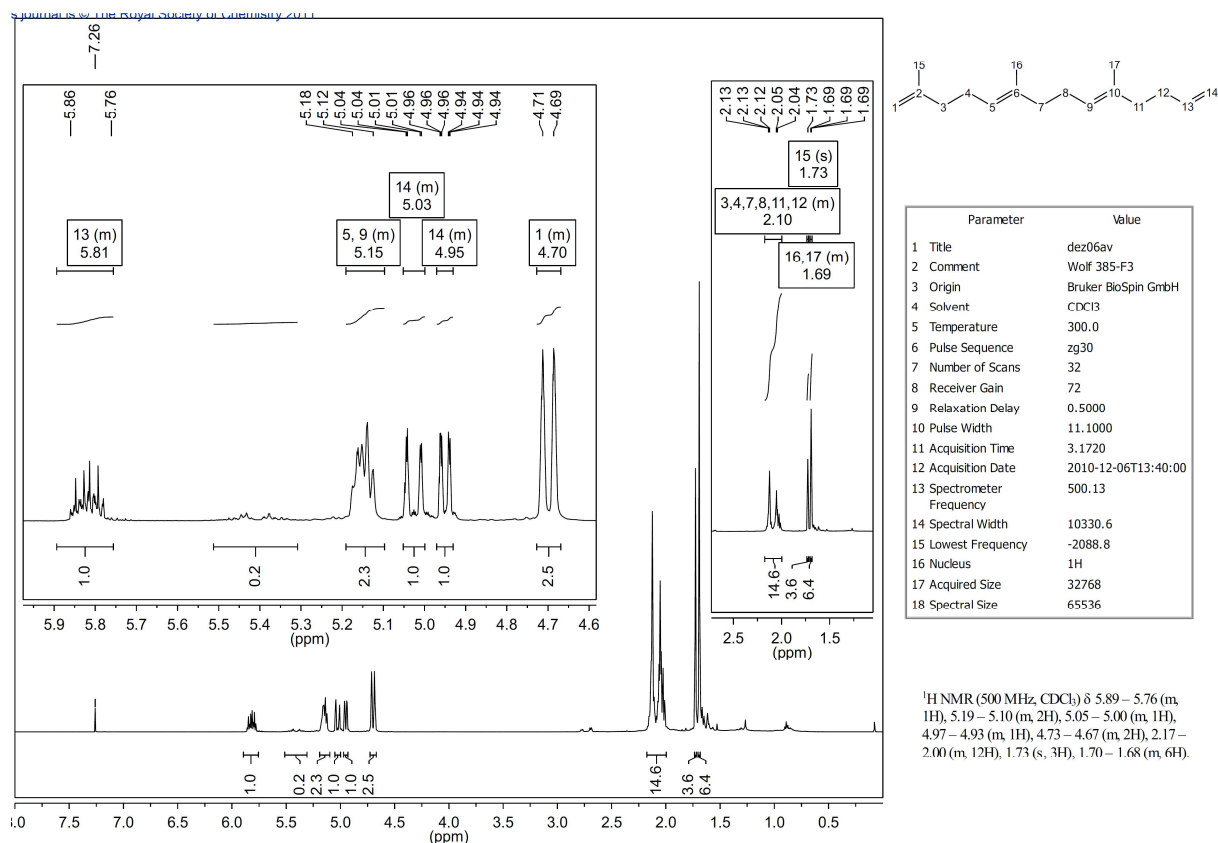


Abbildung 59: <sup>1</sup>H-NMR des Isoprenetrimers **71**.

Die Zuordnung der Signale erfolgt analog Tabelle 9. Die Anzahl der verknüpften Isopreneinheiten lässt sich aus dem Verhältnis der Integrale der internen und terminalen Doppelbindungen abschätzen. Einen weiteren Anhaltspunkt bezüglich der Größe des Oligomers gibt das Verhältnis der Intensitäten der Methylgruppe in Nachbarschaft der terminalen Doppelbindung (C<sub>15</sub>) zu den Methylsubstituenten der internen Doppelbindungen (C<sub>16</sub> und C<sub>17</sub>). Dieses Verhältnis liegt in diesem Fall mit 3.6 zu 6.4 sehr nahe an dem Wert für das Trimer, welcher 3 zu 6 betragen würde.

---

### 3.2.4 Ethenolyse von Altreifengranulat

Bis Ende des 19. Jahrhunderts wurden PKWs mit Holzrädern ausgestattet. Nach der Anmeldung des ersten Patentes zur Herstellung von Fahrradluftreifen 1888 durch *John Boyd Dunlop* wurde auch die PKW-Bereifung von Holzspeichenrädern mit Gummibandagen auf sogenannte *Pneumatiks* umgestellt. Seitdem wurden die Luftgummireifen kontinuierlich weiterentwickelt. Ab 1902 wurde die Lauffläche mit einem Profil ausgestattet. Zudem erhielten die Reifenmischungen durch die Zugabe von Ruß als Füllstoff ihre charakteristische Farbe. Heutzutage werden so genannte Radialreifen, die auch als Gürtelreifen bezeichnet werden, eingesetzt. Abbildung 60 verdeutlicht den Aufbau eines modernen Radialreifens.<sup>131</sup>



Abbildung 60: Aufbau eines Radialreifens.

Besonders wichtige Konstruktionselemente sind das Laufband und die Karkasse. Die Hauptaufgabe der Karkasse ist die Federung des Reifens sowie der Einschluss der für eine ausreichende Federung erforderlichen Luftmenge im Reifen. Sie besteht meist aus Cordgewebe welches in Kautschuk eingebettet ist. Da dieses Cordgewebe in einem 90°-Winkel zur Laufrichtung angebracht ist, spricht man von einem Radialreifen. Das Laufband umschließt die Karkasse und sorgt für einen möglichst geringen Rollwiderstand und eine möglichst hohe Laufleistung.

Die durchschnittliche Zusammensetzung eines modernen Reifens ist in Abbildung 61 verdeutlicht.

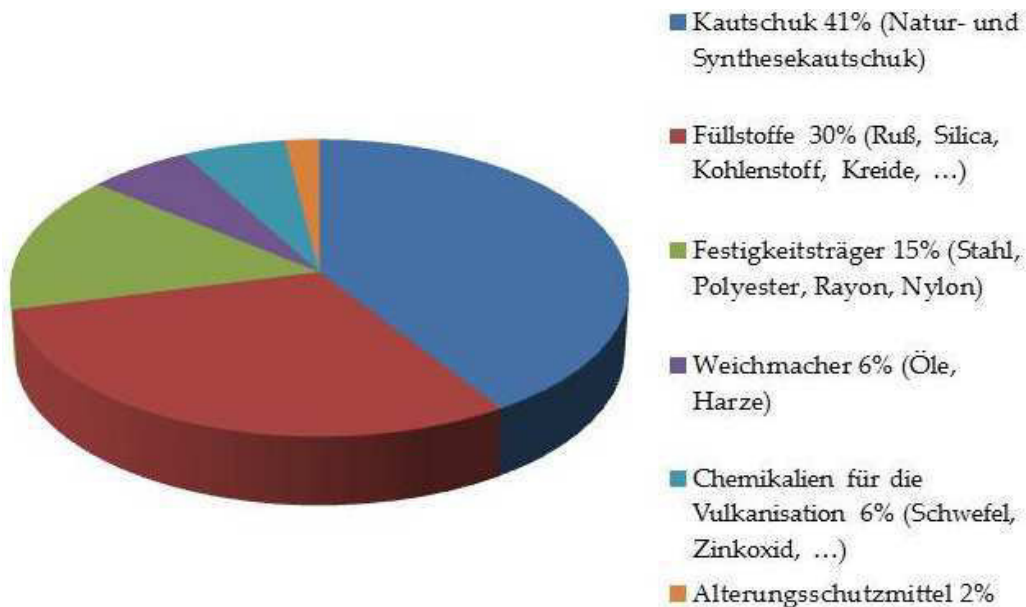


Abbildung 61: Durchschnittliche Zusammensetzung eines modernen PKW-Reifens.<sup>131</sup>

Der Anteil an Kautschuk liegt bei etwa 40 %. Dies entspricht bei einem durchschnittlichen Gewicht von 8.5 kg pro Reifen 3.5 kg Kautschuk. Der Anteil an Naturkautschuk variiert und ist umso höher, je stärker der Reifen beansprucht wird. So enthalten PKW-Sommerreifen zum Teil gar keinen Naturkautschuk, bei PKW-Winterreifen verwendet man Mischungen aus Natur- und Synthetikautschuk, da der Naturkautschuk über eine besonders hohe Temperaturflexibilität verfügt. Flugzeugreifen enthalten ausschließlich Naturkautschuk und keinerlei synthetisch hergestellten Kautschuk.

Heute werden pro Jahr etwa 1.500.000.000 Reifen produziert.<sup>132</sup> Bis zur Jahrtausendwende war es üblich, Altreifen auf Deponien zu lagern. Dies ist heute in den meisten europäischen Ländern verboten. Auf Grund dessen werden heute etwa 96% der Altreifen recycelt, verwertet beziehungsweise runderneuert.<sup>133</sup> Die wichtigsten Verfahren der Verwertung sind dabei die thermische Verwertung in der Herstellung von Ruß, Stahl, Öl oder Gas mittels Pyrolyse sowie die Verbrennung in Zement-Öfen.<sup>134</sup> Die Altreifen können auch stofflich wiederverwendet werden. Dazu wird die Karkasse entfernt und der Kautschukanteil zu Granulat oder Pulver verarbeitet. Man spricht hier von Altreifengranulat **75** beziehungsweise Altreifenpulver **76**. Die so gewonnenen Produkte können bei der Herstellung neuer Reifen oder im Straßenbau eingesetzt werden.

Naturkautschuk **46** ist auf Grund seiner hohen Stereoregularität ein wertvoller Rohstoff. Die Möglichkeit, Isopren **69** beziehungsweise dessen Oligomere mittels

Ethenolyse-Reaktion aus Altreifengummi zurückzugewinnen, stellt eine interessante Alternative zu gängigen Recyclingprozessen dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde bereits die Ethenolyse von Squalen **43**, *Liquid Natural Rubber* **79** und Naturkautschuk **46** beschrieben. Obwohl Reifen zu einem hohen Anteil aus Polyisopren bestehen, ist es fraglich, ob die Ethenolyse unter den zuvor entwickelten Bedingungen erfolgversprechend ist. Reifengummi besteht, wie bereits erwähnt, aus einer Vielzahl an Bestandteilen. Bei einigen der enthaltenen Stoffe muss man davon ausgehen, dass sie den Rutheniumkatalysator deaktivieren. Bei dem zur Vulkanisation von Kautschuk verwendeten Schwefel handelt es sich bekanntermaßen um ein Katalysatorgift. Die Vulkanisation ist auch der Grund für die Unlöslichkeit von Altreifengummi in organischen Lösemitteln. Versuche, in deren Rahmen das Granulat mehrere Tage mit siedendem Toluol versetzt wurde, führten nur zu einem leichten Quellen des Materials.

Trotz dieser technischen Schwierigkeiten konnte die Ethenolyse von Altreifengranulat **75** erfolgreich durchgeführt werden. Abbildung 62 skizziert schematisch die Ethenolyse von vulkanisiertem Naturkautschuk. Anders als in dieser vereinfachten Darstellungsweise sind die einzelnen Polyisopren-Ketten nicht nur durch eine, sondern durch zahlreiche Schwefelketten untereinander vernetzt.

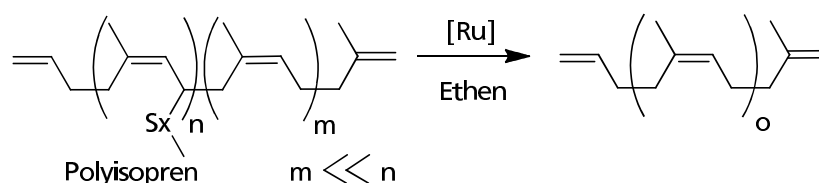


Abbildung 62: Schematische Darstellung der Ethenolyse von vulkanisiertem Naturkautschuk.

Es ist sehr schwierig, quantitative Aussagen bezüglich des Umsatzes der Ethenolyse an Naturkautschuk zu treffen, da die genaue Zusammensetzung des Reifengranulates nicht bekannt ist und variieren kann. Zunächst wurden der in der Ethenolyse von Squalen **43** und Naturkautschuk **46** aktivste  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{Ind})]$ -Komplex **28 f** und die *Grubbs-Hoveyda*-Komplexe **17** und **77** unter verschiedenen Bedingungen getestet.

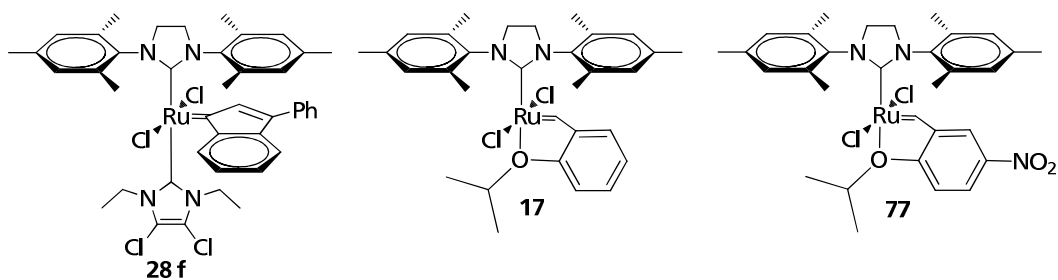


Abbildung 63: In der Ethenolyse von Altreifengranulat getestete Katalysatoren.

Ziel war es, möglichst viel lösliches organisches Material unter Verwendung von möglichst wenig Katalysator zu isolieren.

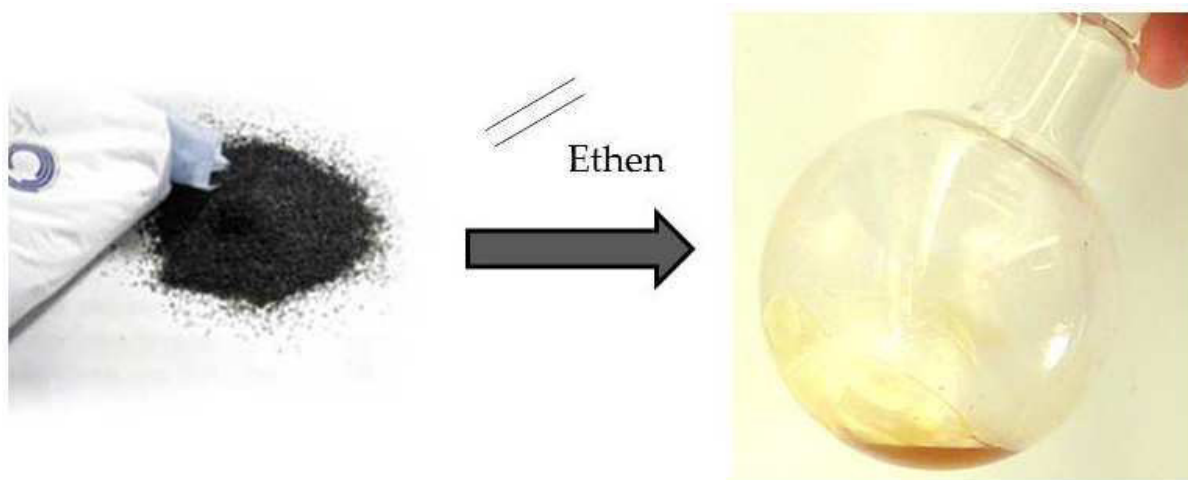


Abbildung 64: Ethenolyse von Altreifengranulat **75**.



### 3.2.4.1 Variation der Partikelgröße des eingesetzten Altreifengranulates

Zunächst wurde der Einfluss der Partikelgröße des verwendeten Altreifengranulates **75** beziehungsweise Altreifenpuders **76** auf die Ausbeute an löslichem Material untersucht. Dazu wurden die Umsätze von Proben mit Partikelgrößen < 0.5 mm, 0.5 – 1.5 mm und 1.5 – 3 mm unter identischen Reaktionsbedingungen verglichen. Tabelle 10 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 10: Variation der Partikelgröße bei der Ethenolyse von Altreifengranulat.

Versuchsnummer	Partikelgröße [mm]	Ausbeute an löslichem Material [%]	Polymerisationsgrad
1	< 0.5	54	14.8
2	0.5 – 1.5	42	11.3
3	1.5 – 3	38	8.4




Reaktionsbedingungen: 0.5g Altreifengranulat **75** bzw. Altreifenpuder **76**, 20 ml Toluol, 7 Bar Ethen, 80°C, 24 h, 0.015 mmol/g Katalysator Komplex **28 f**.

Es wurden die Ausbeute an löslichem Material sowie der Polymerisationsgrad mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Reaktionstemperatur wurde mit 80 °C verhältnismäßig niedrig gewählt, da angenommen wurde, dass durch die Unlöslichkeit des Substrats in Toluol eine möglichst lange Lebensdauer des Katalysatorkomplexes vorteilhaft sein sollte. Wie zu erwarten war, ist die Ausbeute an löslicher Fraktion umso höher, je kleiner die Partikelgröße des Ausgangsmaterials ist. Die Ausbeuten liegen zwischen 38% und 54%. Die Ethenolysereaktion findet sowohl an der Oberfläche der Granulatpartikel (heterogene Reaktion) als auch in der Lösung an den bereits abgespaltenen Oligomeren statt (homogene Reaktion). Im Falle des Altreifenpuders **76** ist die spezifische Oberfläche deutlich höher als im Fall des Granulats **75**. Auf Grund dessen ist die heterogene Reaktion an der Partikeloberfläche bevorzugt. Beim Granulat hingegen verläuft die Ethenolyse in der Reaktionslösung wesentlich effizienter, man generiert deutlich kürzere Ketten.

### 3.2.4.2 Variation des Katalysators in der Ethenolyse von Altreifengranulat

Die drei Katalysatoren, welche in der Ethenolyse von Naturkautschuk **46** die besten Umsätze erzielten, wurden hinsichtlich ihrer Aktivität verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Variation des Katalysators in der Ethenolyse von Altreifenpuder.

Versuchsnummer	Katalysator	Ausbeute an löslichem Material [%]	Polymerisationsgrad
4	<b>28 f</b> 	36	12
5	<b>17</b> 	44	9.4
6	<b>77</b> 	44	8.4

Reaktionsbedingungen: 0.5 g Altreifenpuder **76**, 8 ml Toluol, 7 Bar Ethen, 80 °C, 68 h, Katalysator Beladung: 0.029 mmol/g.

Komplex **17** und **77** weisen unter den gegebenen Bedingungen keine nennenswerten Unterschiede hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität auf. Lediglich bei Verwendung von Komplex **28 f** fallen sowohl Ausbeute als auch Depolymerisationsgrad etwas niedriger aus.

---

### 3.2.4.3 Variation der Reaktionstemperatur in der Ethenolyse von Altreifengranulat

Im nächsten Schritt wurde die Reaktionstemperatur variiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Variation der Reaktionstemperatur in der Ethenolyse von Altreifenpuder.

Versuchsnummer	Katalysator	Temperatur [°C]	Ausbeute an löslichem Material [%]	Polymerisationsgrad
7	17	80	48	13
8	17	100	47	18.5
9	17	120	45	14.8
10	28 f	120	42	18

Reaktionsbedingungen: 6 g Altreifenpuder **76**, Katalysator-Beladung: 0.0074 mmol/g, 150 ml Toluol, 7 Bar Ethen, 20 h.

Die Variation der Reaktionstemperatur von 80°C auf 120°C zeigt keinen wesentlichen Effekt im Hinblick auf die Ausbeute an löslichem Material. Die Ergebnisse schwanken zwischen 45 und 48 %. Katalysator Komplex **17** zeichnet sich durch eine geringfügig bessere Performance als Katalysator **28 f** aus. Die beste Aktivität bietet Katalysator **17** bei 80°C. Nur 0.0074 mmol/g an Katalysator sind ausreichend um fast 50 Gewichts % des Altreifenpuders **76** zu depolymerisieren und so in die lösliche Phase zu überführen.

---

### 3.2.4.4 Variation der Katalysatorbeladung in der Ethenolyse von Altreifengranulat

Tabelle 13 zeigt die Ergebnisse, welche mit variierenden Katalysatorbeladungen unter Verwendung von Komplex **28 f** erzielt wurden.

Tabelle 13: Variation der Katalysatorbeladung bei der Ethenolyse von Altreifenpuder.

Versuchsnummer	Kat.-Beladung [mmol/g]	Ausbeute an löslichem Material [%]	Polymerisationsgrad
11	0.074	54	7.8
12	0.037	52	9.6
13	0.015	54	14.8
14	0.0074	50	15.2
15	0.0037	30	21

Reaktionsbedingungen: 0.5 g Altreifenpuder < 0.5 mm **76**, 20 ml Toluol, Katalysator **28 f**, 7 Bar Ethen, 20 h, 80°C.

Bei der Verwendung von Katalysator-Komplex **28 f** sind die generierten Mengen an löslichem Material bei Einsatz von 0.074 – 0.0074 mmol/g Ruthenium und einer Reaktionszeit von 42 h nahezu konstant. Die Ausbeute schwankt zwischen 50 % und 54 %. Dabei ist der Polymerisationsgrad der löslichen Fraktion bei der Verwendung von 0.0074 mmol/g Ruthenium-Komplex etwa doppelt so hoch wie bei Verwendung der zehnfachen Katalysator Menge. Es sollte festgehalten werden, dass eine Katalysatorbeladung von 0.0074 mmol/g 4 mg Ruthenium-Komplex pro Gramm an Substrat entspricht. Verringert man die Katalysator-Beladung noch weiter, so ist ein drastischer Einbruch der Ausbeute an löslichem Material zu beobachten.

---

### 3.2.4.5 Variation der Reaktionszeit in der Ethenolyse von Altreifengranulat

Die Reaktionszeit wurde ebenfalls variiert, Tabelle 14 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 14: Variation der Reaktionszeit bei der Ethenolyse von Altreifenpuder

Versuchsnummer	Reaktionsdauer [h]	Katalysator-Beladung [mmol / g]	Ausbeute an löslichem Material [%]	Polymerisationsgrad
16	4	0.0074	43	17
17	7	0.0074	43	16

Reaktionsbedingungen: 1 g Altreifenpuder **76**, 16 ml Toluol, 7 Bar Ethen, 80 °C, Kat. **17**.

Die Verringerung der Reaktionsdauer von 7 Stunden auf 4 Stunden führt weder zu einer geringeren Ausbeute an löslichem Material, noch zu einer Reduzierung des Polymerisationsgrades.

### 3.2.4.6 Variation des Vulkanisationsgrades in der Ethenolyse von Altreifengranulat

Je mehr Schwefel der Kautschukmischung vor der Polymerisation zugesetzt wurde, umso höher ist der Vernetzungsgrad des resultierenden Elastomeres. Um zu überprüfen, wie sich der Grad der Vulkanisation auf die Ethenolyse einer Kautschukmischung auswirkt, wurden zwei analoge Proben, die sich nur durch den eingesetzten Schwefelgehalt unterscheiden miteinander verglichen (Tabelle 15).

Tabelle 15: Variation des Vulkanisationsgrades in der Ethenolyse von Altreifenpulver.

Versuchsnummer	Schwefelgehalt der Kautschukmischung [phr]	Ausbeute an löslichem Material [%]	Polymerisationsgrad	Aussehen
18	1.5	22	10	gelbes Öl
19	3	22	12	Schwarze Masse

Reaktionsbedingungen: 0.5 g Altreifenpulver **76**, 8 ml Toluol, 7 Bar Ethen, 80 °C, 62 h, Katalysator-Beladung: 0.029 mmol/g, Kat. **28 f**.

Die Ausbeute an löslichem Material ist in beiden Fällen identisch, der Polymerisationsgrad der isolierten Produkte variiert mit 10 beziehungsweise 12 Isopreneinheiten nur gering. Interessanterweise unterscheiden sich die Produktmischungen in ihrer Erscheinung erheblich. Während man bei einem Schwefelgehalt von 1.5 phr ein gelbes Öl erhält, isoliert man aus der Mischung mit 3 phr Schwefel eine schwarze klebrige Masse. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie erhält man lediglich Auskunft über das Verhältnis zwischen internen und terminalen Doppelbindungen und zieht daraus Schlüsse auf die durchschnittliche Größe der Oligomere in der Reaktionsmischung. Sind beispielsweise zwei Oligomere über eine Schwefelbrücke vernetzt, so wird dies im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum nicht erfasst. Eine einzige Vernetzung pro Oligomer erhöht allerdings das Molekulargewicht der Produkte um 100 %. Dies erklärt die deutlichen Unterschiede in der Konsistenz der Produkte der Versuche 18 und 19.

Insgesamt sind die Ausbeuten der Ethenolyse von Altreifengranulat **75** und Altreifenpulver **76** deutlich höher als zuvor erwartet, wenn man bedenkt, dass Reifen nur zu etwa 40 % aus Kautschuk bestehen. Zusätzlich enthalten sie zahlreiche Additive, welche zum Teil als Katalysatorgifte eingestuft sind. Am problematischsten erscheint der hohe Schwefelgehalt. Die Tatsache, dass alle Depolymerisationsreaktionen zu guten Ausbeuten an löslichem Material führen,

---

legt die Vermutung nahe, dass ein Großteil des Schwefels in oxidiert Form vorliegt und sich deshalb nicht mehr negativ auf die Aktivität des Katalysators auswirkt. Dies ist im Fall des Altreifenpuders beziehungsweise Altreifengranulats naheliegend, da es sich hier um den recycelten Gummianteil von Altreifen handelt. Bei den Versuchen 18 und 19 wurden hingegen frisch vulkanisierte Reifenmischungen auf Basis von reinem Naturkautschuk verwendet. Der Schwefelgehalt liegt um ein vielfaches höher als die verwendete Katalysatorbeladung. Trotzdem sind die Ausbeuten an löslichem Material in beiden Fällen circa 22 %. Der Polymerisationsgrad ist in beiden Fällen mit 10 beziehungsweise 12 wesentlich geringer als beim verwendeten Ausgangsmaterial. Diese Beobachtungen sprechen gegen die Annahme, dass die Ethenolyse nur auf Grund der Tatsache, dass der in der Mischung verwendete Schwefel in oxidiert Form vorliegt, erfolgreich durchgeführt werden kann.

Die Ethenolyse von Altreifenkautschuk konnte erfolgreich durchgeführt werden. 0.0074 mg von Komplex **28 f** pro Gramm Substrat sind ausreichend um 50 Gewichtsprozent des eingesetzten Altreifenpuders in die organische Phase zu überführen.

### 3.2.4.7 Charakterisierung der Produkte der Ethenolyse von Altreifengranulat

Der Polymerisationsgrad der isolierten Proben wurde jeweils mittels NMR-Spektroskopie bestimmt. Überraschenderweise waren die Spektren der Produktmischungen erstaunlich übersichtlich. Dies war auf Grund der komplexen Struktur des verwendeten Substrates nicht zu erwarten. Abbildung 65 zeigt beispielhaft den relevanten Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums einer Produktmischung. Die NMR-Signale sind analog zu denen der Abbauprodukte von reinem Naturkautschuk.

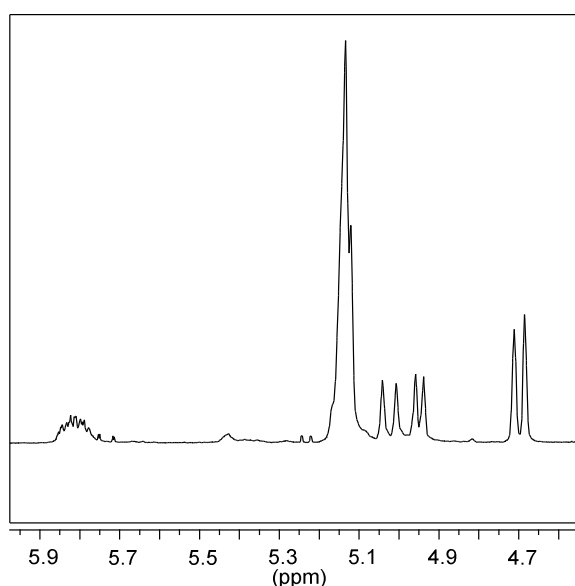


Abbildung 65: Ausschnitt aus  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines Altreifenabbauproduktes.

Wie bereits zuvor bei der Depolymerisation von Naturkautschuk **46** wurden die Signale der internen Doppelbindungen mit denen der terminalen Doppelbindungen ins Verhältnis gesetzt und so die durchschnittliche Größe der Isoprenoligomere bestimmt. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, die Protonen der Methylgruppe, welche sich an der terminalen Doppelbindung befindet, mit den Methylsubstituenten der internen Doppelbindungen ins Verhältnis zu setzen. Die so gewonnenen Werte liegen für alle hier aufgeführten Reaktionsmischungen in derselben Größenordnung.

Zusätzlich zu den erwarteten Peaks wurde ebenfalls ein Signal bei 5.35 – 5.47 ppm detektiert. Dies entspricht einer nur zweifach substituierten internen Doppelbindung, welche durch die Kreuzmetathese zweier Isoprenoligomere entstehen könnte. Der Anteil an Kreuzmetathese-Produkten ist höher je weniger Katalysator eingesetzt wurde. Reifenmischungen enthalten oftmals außer Naturkautschuk **46** noch andere, synthetische Kautschuktypen, unter anderem



Polybutadienkautschuk. Auch dieser könnte für das Auftreten des Signals verantwortlich sein. Da es sich in diesem Fall um unsubstituierte Doppelbindungen handelt, die sterisch wesentlich weniger beansprucht sind als die dreifach substituierten Doppelbindungen, ist die Angriffsmöglichkeit an diese Doppelbindungen wesentlich bevorteilt. Es würden also zunächst diese zweifach substituierten Doppelbindungen gespalten und im Anschluss die dreifach substituierten Doppelbindungen. Die sterisch weniger beanspruchten Doppelbindungen würden folglich bei niedrigeren Katalysator-Beladungen deutlich stärker ins Gewicht fallen.

Um diese Theorie zu untermauern, wurde eine Probe vulkanisierten Naturkautschuks, die keine weiteren Kautschuksorten enthält, unter identischen Bedingungen einer Ethenolyse-Reaktion unterworfen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der aufgearbeiteten Reaktionsprodukte enthielt kein Signal bei 5.3 bis 5.47 ppm.

Die Identität der Hauptkomponenten der gewonnenen Produktmischung wurde, wie beschrieben, mit Hilfe der NMR-Spektroskopie und zusätzlich mittels HPLC-MS und HPLC-UV nachgewiesen. Abbildung 66 zeigt das Gradienten-HPLC einer aufgearbeiteten Produktmischung.

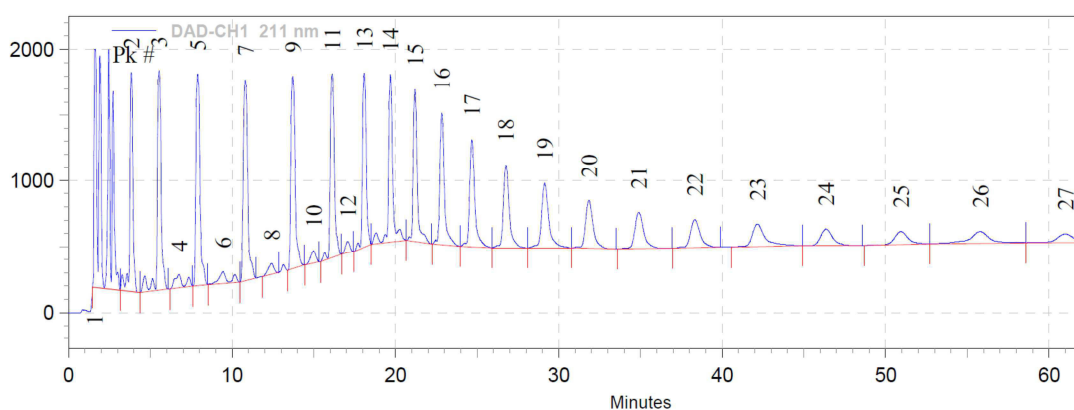


Abbildung 66: Gradienten HPLC einer Produktmischung nach einstufiger Ethenolyse-Reaktion (gemessen von Frau Dipl.-Ing. Heike Jansohn).

Auf Grund der äußerst geringen Unterschiede in der Polarität der Produkte ist deren Trennung sehr schwierig. Trotzdem gelang die Isolation der Oligomere mit  $n = 1$  bis  $n = 6$  mittels Säulenchromatographie mit  $n$ -Pentan als Eluent. Mit Hilfe der isolierten Produkte konnten die HPLC-Retentionszeiten bestimmt werden. Zusätzlich wurde die Identität der Peaks mittels nachgeschalteter Massenspektrometrie geprüft. Die Peaks 2, 3, 5, 7, 9, 11 und 13 – 27 korrespondieren mit jeweils einem Oligomeren. Zusätzlich wurden die isolierten Oligomere mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren charakterisiert.

Das NMR-Spektrum gibt nur Aufschluss über Verunreinigungen, welche ein Proton beziehungsweise ein Kohlenstoffatom tragen. Auf Grund dessen wurde das

---

Kohlenstoff : Wasserstoff : Stickstoff-Verhältnis durch eine Elementaranalyse überprüft. Die Elementaranalysen der Produktmischungen ergaben einen Kohlenstoffanteil von 83.2 %, einen Wasserstoffanteil von 10.9 % sowie einen Stickstoffanteil von < 0.1 %. Summiert ergibt sich ein Wert von 94.1 %. Das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff liegt mit  $C_5H_{7.8}$  sehr nah an  $(C_5H_8)_n$ , was Polyisopren entsprechen würde. Der Stickstoffanteil liegt, wie zu erwarten war, unter der Nachweisgrenze. Die Summe des Gehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff beträgt allerdings nur 94.1 %.

Um zu klären welche zusätzlichen Elemente in der Produktmischung enthalten sind, wurde der Schwefel-Gehalt mittels ICP-OES ermittelt. Er liegt bei Altreifenpulver, Altreifengranulat und bei den Primärethenolyse-Produkten bei 2.2 beziehungsweise 2.3 %.

Die Summe der Anteile der vier detektierten Elemente liegt bei circa 96.5 %. Die fehlenden 3.5 % entsprechen dem typischen Sauerstoffgehalt von Reifengummi nach einigen Jahren der Nutzung.

Wie bereits vermutet enthält die Produktmischung noch Schwefel. Die Isoprenoligomere liegen vermutlich als untereinander durch Schwefel-Brücken vernetzte Ketten vor. Der Schwefelgehalt entspricht dem Schwefelgehalt der Ausgangsmischung. Da in der Ausgangsmischung der Kautschukgehalt nur etwa 50 % beträgt, konnte er auf den Schwefelgehalt bezogen auf den Kautschukanteil um circa 50 % reduziert werden.

---

### 3.2.4.8 Zweistufige Ethenolyse von Altreifengranulat

Ziel der einstufigen Ethenolyse von Altreifengummi war es, eine möglichst große Menge an löslichem Material mit einer möglichst geringen Menge an Katalysator zu generieren. Der Polymerisationsgrad der isolierten Produkte war zunächst nur von untergeordneter Wichtigkeit.

Im nächsten Schritt sollten nun möglichst kleine Isoprenoligomere erzeugt werden. Dazu wurde die Produktmischung der ersten Ethenolyse-Stufe nach Aufreinigung einer zweiten Ethenolyse-Reaktion unterworfen. Durch die Aufreinigung werden die zusätzlich zu den Kautschukeinheiten im Altreifengranulat **75** enthaltenen Substanzen, welche zumindest teilweise als Katalysatorgifte zu betrachten sind, abgetrennt. Da die Reaktionsmischung im Fall der zweiten Stufe nur aus Isoprenoligomeren, Lösemittel und Katalysator besteht ist die Ethenolyse nun wesentlich effizienter. Hinzu kommt, dass es sich bei den Substraten nun um bereits vorgespaltene Oligomere handelt und nicht, wie im Fall der ersten Stufe, um ein Polymer mit einer Molmasse von über 1.000.000 g/mol.

Interessanterweise beobachtet man nach der Durchführung der zweiten Ethenolyse-Stufe neben der deutlichen Abnahme des Polymerisationsgrades der Isoprenoligomere ebenfalls eine deutliche Verringerung der Intensität des Signals bei 5.3 bis 5.47 ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Produktmischung. Dies erscheint logisch, wenn man davon ausgeht, dass die unsubstituierten Doppelbindungen in der Ethenolyse bevorzugt angegriffen werden. Das auf diesem Wege entstehende Butadien ist mit einem Siedepunkt von  $-4\text{ }^\circ\text{C}$  so leicht flüchtig, dass es bei der Aufarbeitung verloren geht.

Auf Grund dieser Beobachtung lässt sich schlussfolgern, dass die Sekundärmetathese, welche sowohl zu ungewünschten Nebenprodukten wie auch zu unnötigem Katalysator-Verbrauch führt, nur zu einem geringen Anteil stattfindet.

### 3.3 Polymerisation der Produkte der Ethenolyse von Altreifengranulat

Die mit Hilfe der Ethenolyse-Reaktion gewonnenen Isopren-Oligomere stellen interessante Ausgangsstoffe für weitere Syntheseschritte dar. Durch die internen und, vor allem, die terminalen Doppelbindungen ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten für weitere Umsetzungen.

In Bezug auf den Recyclingaspekt ist eine erneute Polymerisation der Oligomere von besonderem Interesse.

#### 3.3.1 Acyclische Dien Metathese Polymerisation der Produkte der Ethenolyse von Altreifengranulat

Die Acyclische Dien Metathese Polymerisation stellt eine Variante der Olefinmetathese dar. Mit Hilfe der ADMET werden terminale di-Olefine zu Polymeren umgesetzt. Durch Entfernen des während der Reaktion entstehenden Ethens kann die Reaktion zu erhöhten Umsätzen getrieben werden.

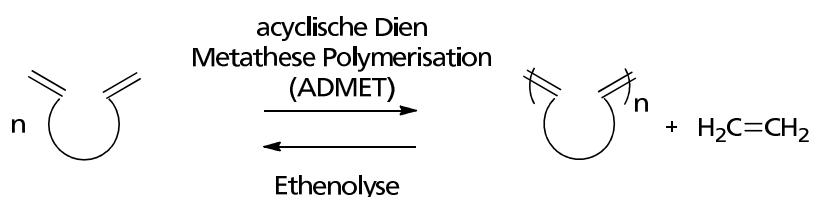


Abbildung 67: Schematische Darstellung der Acyclischen Dien-Metathese-Polymerisation.

Der Kautschuk-Anteil des Altreifengranulates liegt nach der Depolymerisation in oligomerer Form vor und kann aus der Lösung zurückgewonnen werden. Die Produkte der Ethenolyse von Altreifengranulat stellen terminale Diene dar. Durch ADMET-Polymerisation könnte aus ihnen Polyisopren dargestellt werden (Abbildung 68).

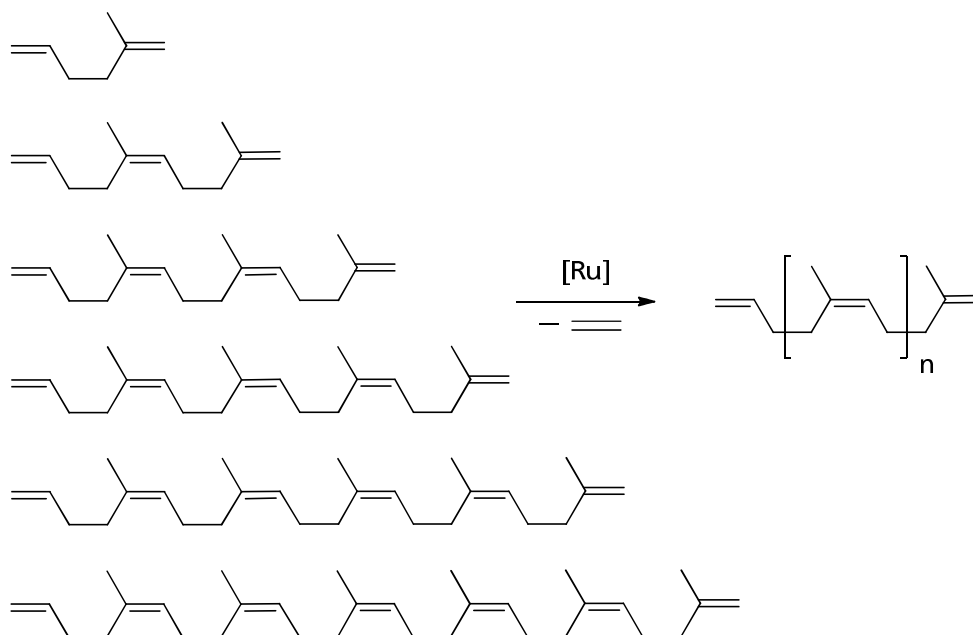


Abbildung 68: Schematische Darstellung der Produkte der ADMET-Polymerisation der Ethenolyse-Produkte von Altreifengranulat **75**.

Die Acyclische Dien Metathese Polymerisation der Produkte der Ethenolyse von Altreifenkautschuk wurde in Xylol bei 80 °C durchgeführt. Xylol wurde als Lösemittel gewählt um das entstehende Ethen aus der Reaktionsmischung entfernen zu können. Auf Grund des hohen Siedepunktes von Xylol konnte während der Reaktion kontinuierlich Vakuum angelegt werden ohne dass das Lösemittel verdampft. Als Katalysator wurde der *Grubbs-Hoveyda*-Komplex **17** verwendet. Der Polymerisationsgrad der Produkte wurde mittels GPC bestimmt. Als Detektor diente ein so genannter Dreifachdetektor, welcher eine Kombination aus Brechungsindex-, Viskositäts- und Konzentrationsdetektor darstellt. Mit Hilfe dieser Technik ist es möglich, das Molgewicht der Probe an jedem Punkt des Chromatogrammes zu messen. Die Messung des absoluten Molekulargewichtes der Probe ist ohne genaue Kenntnis der Zusammensetzung möglich. Auch eine Kalibrierung mit Polymer-Standards bekannter Kettenlänge entfällt.

Als Edukt diente eine Produktmischung der Ethenolyse von Altreifenpulver mit einer, mittels NMR-Spektroskopie bestimmten, mittleren Kettenlänge von 18.3 Isopreneinheiten. Dies entspricht einem Molgewicht von 1247 g/mol. Die ADMET-Polymerisation wurde mit einer Katalysator-Beladung von 1 mol% durchgeführt. Als Katalysator diente der *Grubbs-Hoveyda*-Komplex **17**.

Per GPC wurde das Zahlenmittel der Molmasse der Produktmischung zu 13.260 g/mol bestimmt. Dies entspricht dem zehnfachen Wert der Eduktmischung. Die erhöhte Molekularmasse spiegelt sich auch in der Konsistenz des Produktes im

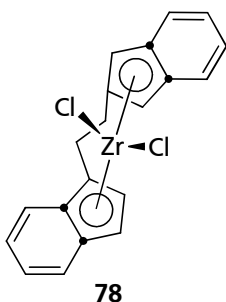
---

Vergleich mit dem eingesetzten Edukt wieder. Man beobachtet einen deutlichen Anstieg der Viskosität.

### 3.3.2 Ziegler Natta Polymerisation der Produkte der Ethenolyse von Altreifengranulat

Unter *Ziegler Natta Polymerisation* versteht man ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen unter zu Hilfenahme eines metallorganischen Katalysators. Industriell wird dieses Verfahren zur Herstellung von Polyethylen und Polypropylen verwendet. Für die Entwicklung dieses Verfahrens erhielten *Karl Ziegler* und *Giulio Natta* 1963 den Nobelpreis für Chemie.<sup>135, 136</sup>

Klassische Katalysatoren bestehen aus einer metallorganischen Verbindung der ersten, zweiten oder dritten Hauptgruppe sowie einer Übergangsmetallverbindung. Es existieren sowohl heterogene als auch homogene Katalysator-Systeme. Moderne Ziegler-Katalysatoren zeichnen sich durch eine sehr hohe Aktivität aus. Unter ihnen versteht man in jüngerer Zeit entwickelte homogene single-site Katalysatoren. Sie bestehen aus einem Metallocen der vierten Hauptgruppe und Methylalumoxan als Co-Katalysator. Zirconocene haben sich als besonders aktiv erwiesen.<sup>137</sup>



*Wannaborworn et al.* untersuchten 2011 die Aktivität der Copolymerisation von Ethen mit  $\alpha$ -Olefinen verschiedener Kettenlängen. Als Katalysator wurde Komplex **78** mit MAO als Cokatalysator verwendet. Die Kettenlänge des Comonomers reichte von C<sub>6</sub> (1-Hexen) bis C<sub>18</sub> (1-Octadecen) (Tabelle 16).

Es stellte sich heraus, dass die Verwendung von  $\alpha$ -Olefinen mit Kettenlängen von C<sub>6</sub> bis C<sub>18</sub> als Comonomere zu einer erhöhten Aktivität und damit einhergehend zu Polymeren mit längeren Kettenlängen führt.<sup>138</sup>

Tabelle 16: Bedingungen der Copolymerisation von Ethen und  $\alpha$ -Olefinen verschiedener Kettenlängen nach *Wannaborworn*.

Versuchsnummer	$\alpha$ -Olefin	Polymerisationszeit [s]	Ausbeute [g] <sup>a)</sup>	Katalytische Aktivität (*10 <sup>-4</sup> kg Pol/mol Zr h)
1	-	115	0.8703	1.8
2	1-C <sub>6</sub>	124	1.4781	2.9
3	1-C <sub>8</sub>	97	1.5529	3.8
4	1-C <sub>10</sub>	115	1.6783	3.5
5	1-C <sub>12</sub>	109	1.6134	3.6
6	1-C <sub>14</sub>	89	1.3704	3.7
7	1-C <sub>18</sub>	123	2.3157	4.5

<sup>a)</sup>Ausbeute war durch eingesetzte Ethenmenge limitiert, Ethen : Comonomer 2 : 1; <sup>b)</sup>Messung der Aktivität bei 343 K, [Ethen] = 0.018 mol, [Al]<sub>MMAO</sub> / [Zr]<sub>cat</sub> = 1135, 30 mL Toluol, [Zr]<sub>cat</sub> = 5\*10<sup>-5</sup> M.

Auch bei den Produkten der Ethenolyse von Altreifengummi, handelt es sich um terminale Olefine. Sie wurden analog den von *Wannaborworn* entwickelten Bedingungen mit Ethen copolymerisiert.

Durch eine Lösung des Ethenolyse-Produktes von Altreifengranulat **75** wurde kontinuierlich Ethen geleitet, so dass sich eine mit Ethen gesättigte Lösung einstellen konnte. Die gesättigte Lösung wurde bei 70 °C mit der entsprechenden Menge an Katalysator sowie MAO versetzt, so dass die Polymerisation starten konnte. 0.0056 mol % Katalysator bezogen auf das Monomer sind ausreichend, um die entsprechende Menge an Monomer mit Ethen zu polymerisieren. Nach 30 Minuten wird die Reaktion durch Zugabe von Methanol abgebrochen. Tabelle 17 zeigt die Ergebnisse des Screenings.

Tabelle 17: Bedingungen der Copolymerisation von Ethen und den Produkten der Ethenolyse von Altreifengranulat.

Versuchsnummer	Polymerisationszeit [min]	Ausbeute [mg]
1 <sup>a)</sup>	30	23
2	30	56
3	30	58

Reaktionsbedingungen: 0.05 M Lösung von Monomer (200 mg) in Toluol, mit Ethen gesättigte Lösung (0.1 M), 0.0056 mol % Katalysator **78**, 1135 Äquivalente MAO, 70 °C; <sup>a)</sup> Zugabe von depolymerisiertem Altreifenpulver entfällt.

Auf Grund der schlechten Löslichkeit des Copolymers ist eine Bestimmung der Kettenlänge mit Hilfe einer Normaltemperatur-GPC nicht möglich. Auch die Messung eines NMR-Spektrums bei Raumtemperatur gelingt nicht. Um die Kettenlänge des Produktes zu bestimmen, wäre eine Hochtemperatur-GPC nötig.

---

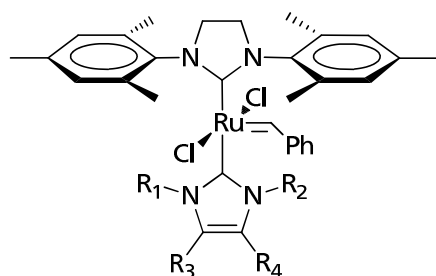
Aber auch ohne die genaue Kettenlänge zu kennen ist klar ersichtlich, dass die Zugabe von Comonomer die Polymerisations-Aktivität deutlich steigert. Die Ausbeute an reinem Polyethylen liegt bei 23 mg. Durch die Zugabe von Comonomer kann die Ausbeute an polymerem Material um mehr als 100 % gesteigert werden. Die isolierte Ausbeute von zwei unabhängigen Versuchen beträgt 56 beziehungsweise 58 mg.

Zusammenfassend sollte festgehalten werden, dass die Polymerisation der Produkte der Ethenolyse von Altreifenkautschuk sowohl mittels ADMET- als auch mittels Ziegler Natta Polymerisation erfolgreich verläuft. Auf diese Weise ist es möglich, aus vulkanisierten Kautschukabfällen ein unvernetztes Polyisopren aufzubauen. Damit wurde eine neue Möglichkeit des Recyclings von Altreifenkautschuk gefunden, die die stoffliche Nutzung dieses Abfallstoffes ermöglicht.



## 4 Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde eine vereinfachte Syntheseroute zur Darstellung der  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexe **27 a, e, g, h** und **56 a-f** entwickelt. Unter  $\text{NHC}_{\text{ewg}}$ -Liganden versteht man elektronenarme *N*-heterocyclische Carbene, die sich, auf Grund ihres verringerten Donorvermögens, besonders gut als Abgangsgruppen in Ruthenium-Präkatalysatoren des *Grubbs*-Typs eignen.



**$[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$**

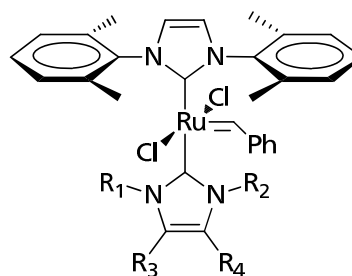
**27 a** ( $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{Me}$ ;  $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{H}$ )

**27 e** ( $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{Et}$ ;  $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{Cl}$ )

**27 g** ( $\text{R}_1=\text{Me}$ ,  $\text{R}_2=\text{Pr}$ ;  $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{Cl}$ )

**27 h** ( $\text{R}_1=\text{Me}$ ,  $\text{R}_2=\text{Pr}$ ;  $\text{R}_3=\text{NO}_2$ ,  $\text{R}_4=\text{H}$ )

**NHC** = *N,N'*-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolinylliden



**$[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$**

**56 a** ( $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{Pr}$ ;  $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{Cl}$ )

**56 b** ( $\text{R}_1=\text{Me}$ ,  $\text{R}_2=\text{Pr}$ ;  $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{Cl}$ )

**56 c** ( $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{Me}$ ;  $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{CN}$ )

**56 d** ( $\text{R}_1=\text{Me}$ ,  $\text{R}_2=\text{Pr}$ ;  $\text{R}_3=\text{NO}_2$ ,  $\text{R}_4=\text{H}$ )

**56 e** ( $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{Me}$ ;  $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{H}$ )

**56 f** ( $\text{R}_1=\text{Me}$ ,  $\text{R}_2=\text{Pr}$ ;  $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{H}$ )

**NHC** = *N,N'*-Bis(2,6-dimethylphenyl)-imidazolylliden

Abbildung 69: Im Rahmen der Arbeit synthetisierte  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexe.

Die neu entwickelte Syntheseroute zeichnet sich, im Vergleich zur herkömmlichen Darstellungsrouten, durch eine verringerte Zahl von Syntheseschritten und eine bessere Gesamtausbeute aus.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die zuvor synthetisierten Komplexe als Präkatalysatoren in der Ethenolyse von Dienen mit dreifach substituierten Doppelbindungen eingesetzt. Die in Abbildung 70 dargestellte Ethenolyse von Squalen **43**, Naturkautschuk **46** und sogar Altreifenkautschuk **75/76** wurde erstmals dokumentiert.

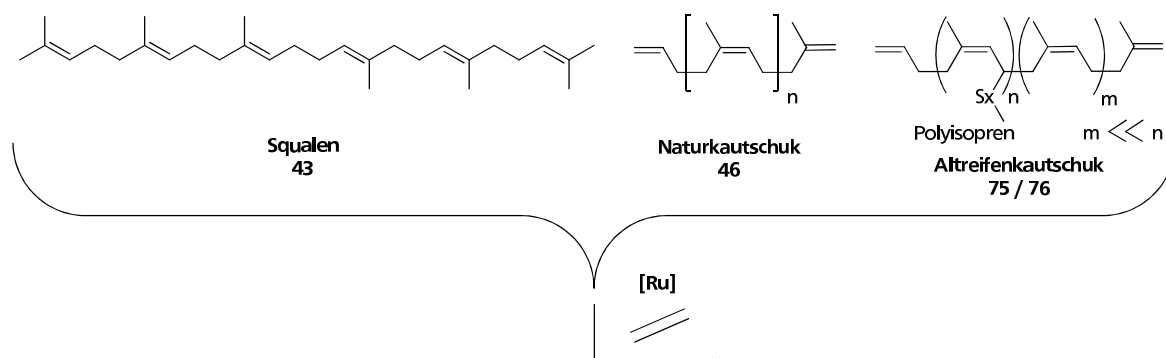


Abbildung 70: Schematische Darstellung der Ethenolse von Squalen **43**, Naturkautschuk **46** und Altreifenkautschuk **75/76**.

## 4.1 Vereinfachte Syntheseroute zur Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang die Entwicklung einer vereinfachten und effizienteren Syntheseroute zur Darstellung von  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexen **27** und **56**.

Abbildung 71 zeigt die herkömmliche Route zur Darstellung der  $[\text{RuCl}_2(\text{SIMes})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexe **27**, mit der, je nach  $\text{NHC}_{\text{ewg}}$ -Liganden, Gesamtausbeuten von 30 – 45 % erreicht werden.

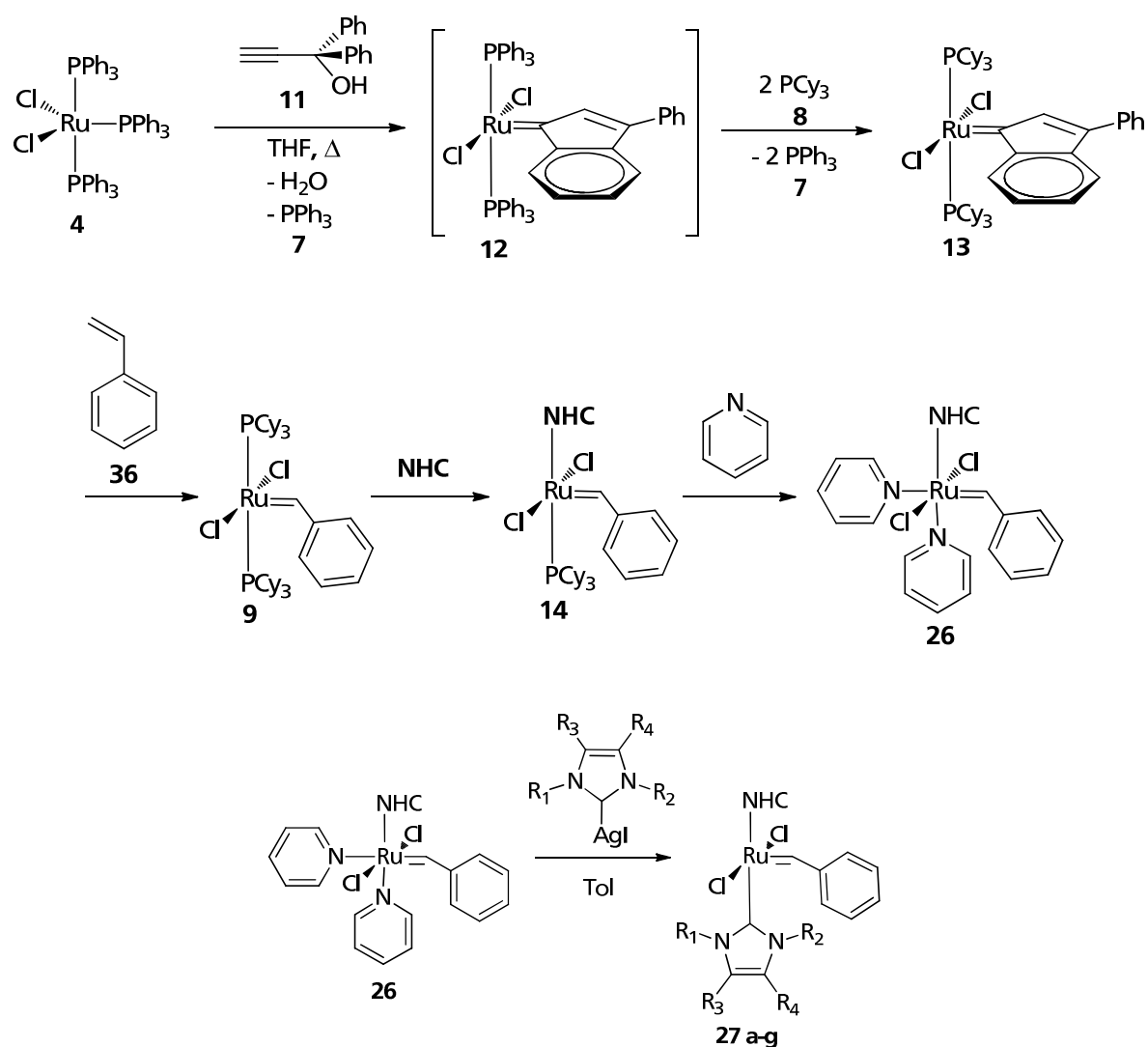


Abbildung 71: Vor der Arbeit bekannte Syntheseroute zur Darstellung von  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexen **27**.

Die Anzahl der Syntheseschritte konnte im Rahmen dieser Arbeit von zuvor fünf auf nun drei Schritte reduziert werden.

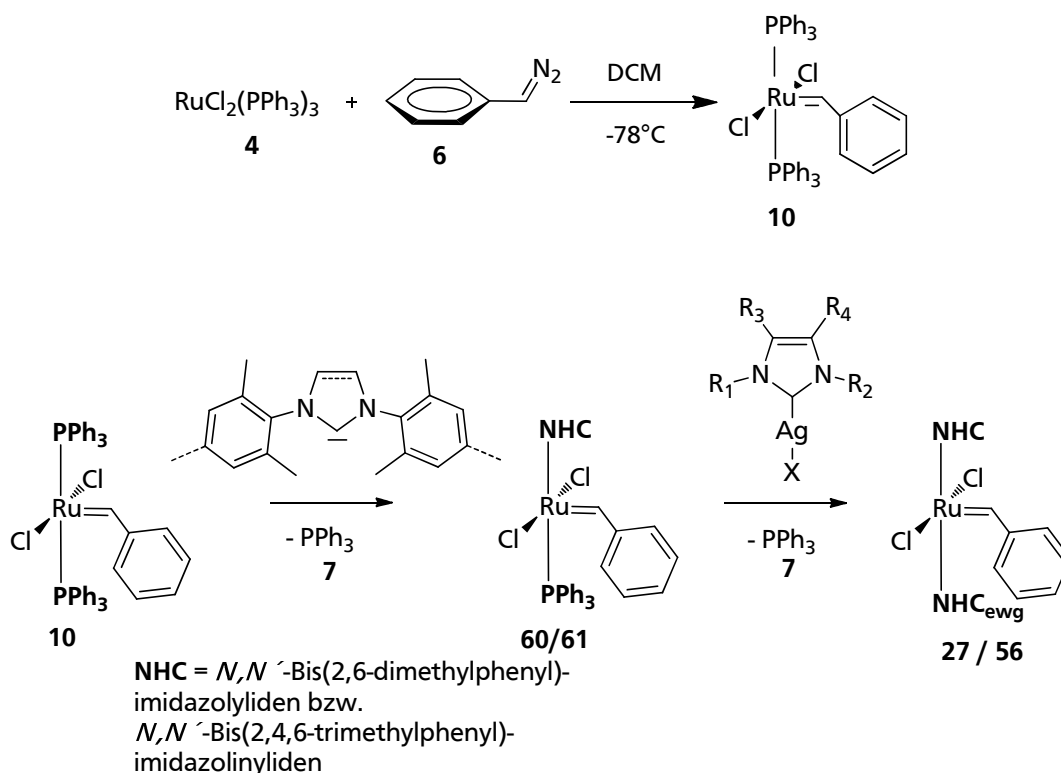
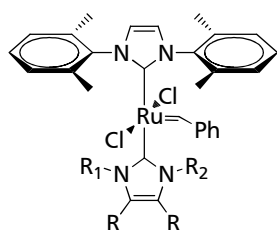


Abbildung 72: Vereinfachte Syntheseroute zur Darstellung von  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexen.

Mit Hilfe der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Syntheseroute wurden vier bekannte  $[\text{RuCl}_2(\text{SIMes})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexe **27 a, e, g, h** und sechs zuvor noch nicht beschriebene  $[\text{RuCl}_2(\text{IXyl})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexe **56 a-f** dargestellt. Die Gesamtausbeute über drei Syntheseschritte bezogen auf  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  **4** beträgt 70 %.



**56 c**  $\text{R} = \text{CN}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Me}$

**56 e**  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Me}$

**56 f**  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}_1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}_2 = i\text{-Pr}$

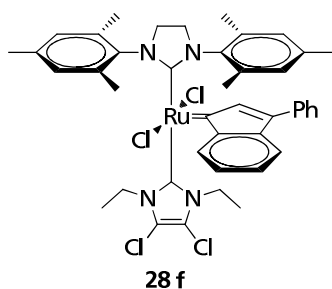
Die  $[\text{RuCl}_2(\text{IXyl})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexe **56 a-f** wurden hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität in der Ringschlussmetathese von tri- und tetrasubstituierten Dienen untersucht. Alle Komplexe weisen eine sehr gute Aktivität in der RCM von sterisch anspruchsvollen Substraten auf. Komplex **56 e** ist, von den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Präkatalysatoren, der leistungsfähigste Vertreter.

Die Redoxpotentiale der verwendeten  $[\text{RuCl}_2(\text{IXyl})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexe **56 a-f** wurden mittels Cyclovoltammetrie bestimmt. Das mit Abstand höchste Redoxpotential weist mit  $E_{1/2} = 0.727 \text{ V}$  Komplex **56 c** auf, der einen mit Cyanogruppen substituierten  $\text{NHC}_{\text{ewg}}$ -Liganden trägt. Der Komplex mit dem niedrigsten Halbstufenpotential ist mit  $E_{1/2} = 0.474 \text{ V}$  Komplex **56 f**, der als Substituenten eine Methyl-, eine *iso*-Propyl-Gruppe sowie zwei Wasserstoffatome trägt.

## 4.2 Ethenolyse Nachwachsender Rohstoffe

Bereits in der Ringschlussmetathese haben sich  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{Alkyliden})]$ -Komplexe als besonders effizient in der Umsetzung von drei- und vierfach substituierten Doppelbindungen erwiesen. Deshalb bestand eine gute Chance, dass sich die zuvor synthetisierten Komplexe auch durch eine hohe Aktivität in der Ethenolyse sterisch anspruchsvoller Substrate auszeichnen.

Um die, bezüglich Aktivität sowie Selektivität, optimalen Reaktionsbedingungen zu ermitteln, wurde zunächst die katalytische Aktivität von fünf verschiedenen  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{Alkyliden})]$ -Komplexen in der Ethenolyse von Ölsäuremethylester **54** evaluiert.



Komplex **28 f** zeichnet sich durch die beste Effizienz aller getesteten Präkatalysatoren aus. Mit Komplex **28 f** wird unter Verwendung von 1 mol % Katalysatorkomplex und sieben Bar Ethendruck ein Umsatz von 98% und eine Selektivität bezüglich der Ethenolyse-Reaktion von 99 % erzielt.

Alle getesteten Präkatalysatoren zeichnen sich durch eine außergewöhnlich gute Aktivität sowie eine außerordentlich hohe Selektivität in der Ethenolyse von Ölsäuremethylester **54** aus. Hinzu kommt die ausgesprochen hohe Aktivität der  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{Alkyliden})]$ -Komplexe in der Ringschlussmetathese von sterisch anspruchsvollen Substraten im Allgemeinen.

Auf Grund dieser Erkenntnisse lag es nahe, die  $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{Alkyliden})]$ -Komplexe auch in der Ethenolyse von sterisch anspruchsvollen Substraten einzusetzen. Als Edukte sollten Stoffe dienen, welche auf Nachwachsenden Rohstoffen basieren und zudem günstig und in großen Mengen verfügbar sind. Naturkautschuk **46** stellt auf Grund seiner großen Verfügbarkeit sowie der hohen Stereoregularität der Doppelbindungen ein besonders interessantes Substrat dar. Die mittels Depolymerisation von Naturkautschuk gewonnenen Isoprenoligomere können anschließend als Edukte für weitere Synthesen eingesetzt werden.

Da bei der Ethenolyse von Naturkautschuk die Analytik der Spaltprodukte sehr kompliziert erscheint, wurde zunächst Squalen **43** als Modellsubstrat verwendet. Das lineare Triterpen ist Naturkautschuk **46** bezüglich der Bindungsverhältnisse sehr ähnlich, wenn auch die Doppelbindungen *trans*- statt *cis*-konfiguriert sind.

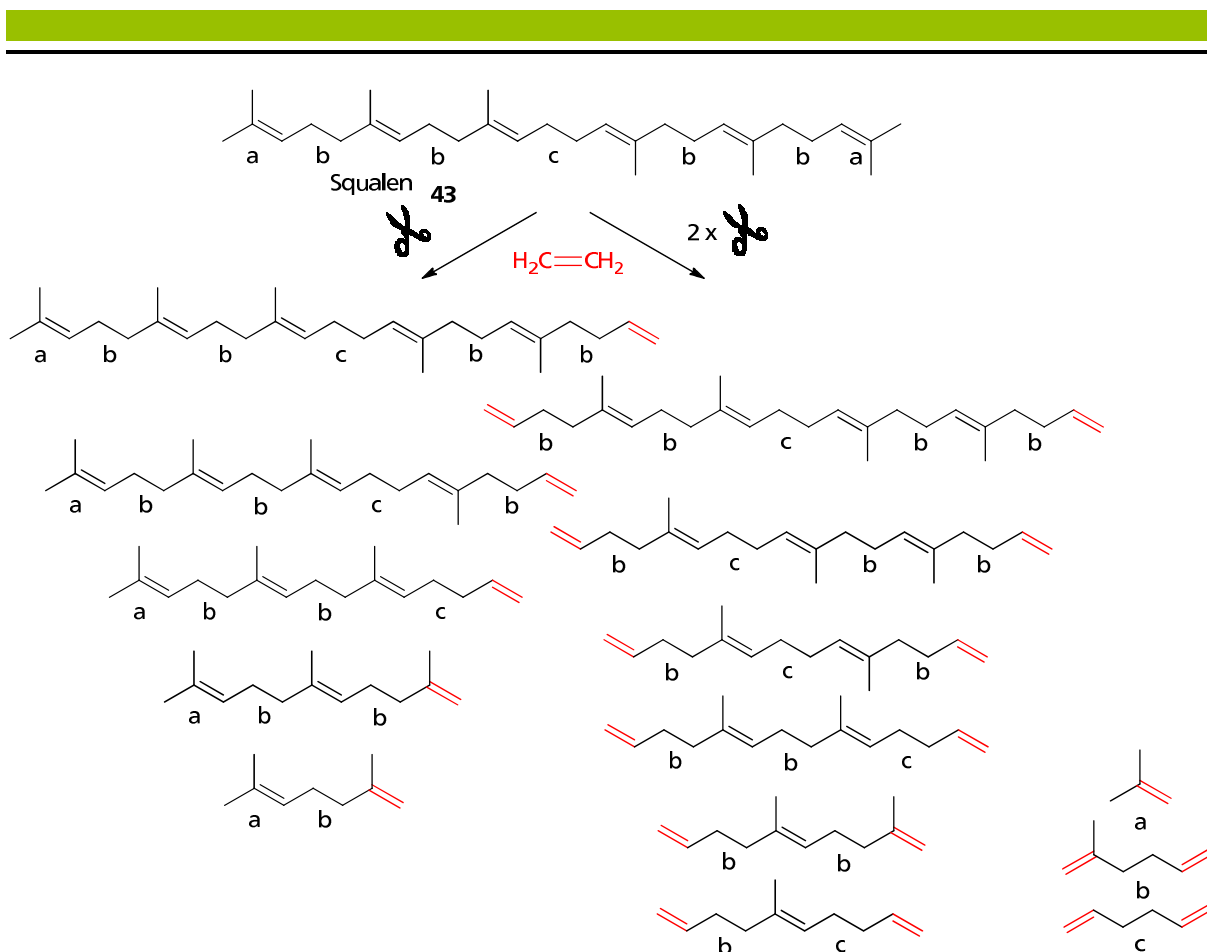


Abbildung 73: Primär- und Sekundärprodukte der Ethenolyse von Squalen **43**.

Der  $[\text{RuCl}_2(\text{SIMes})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{Ind})]$ -Komplex **28 f** weist, wie schon zuvor bei der Ethenolyse von Ölsäuremethylester **54**, die höchste Aktivität in der Ethenolyse von Squalen **43** auf. Die Untersuchungen ergaben, dass bei Verwendung von Toluol als Lösemittel, einer Reaktionstemperatur von  $120^\circ\text{C}$  und einem Ethendruck von 7 bar 0.01 mol% [Ru] pro Doppelbindung ausreichend sind, um 75 % des Squalens **43** zu den in Abbildung 73 dargestellten Produkten umzusetzen.

Die optimierten Reaktionsbedingungen dienten anschließend als Ausgangspunkt für ein umfangreiches Katalysator-Screening der Ethenolyse von Naturkautschuk **46**. Naturkautschuk **46** ist auf Grund seiner hohen Stereoregularität ein wertvoller Rohstoff. Der größte Teil der weltweiten Naturkautschukproduktion von nahezu 10 Millionen Tonnen pro Jahr<sup>95, 96</sup> wird zur Herstellung von Reifen verwendet. Bei Reifenkautschuk handelt es sich um komplexe Mischungen, die neben Natur- und Synthetikautschuk zahlreiche Additive und Füllstoffe, wie Ruß, Silica und Weichmacher, enthalten. Diese können sich negativ auf die Katalysatoraktivität auswirken. Zudem wurden die Kautschukketten durch Vulkanisation über Schwefelbrücken verbunden. Der Schwefelzusatz ist in Bezug auf die geplante Ethenolyse als besonders kritisch anzusehen, da es sich dabei bekanntermaßen um ein Katalysatorgift handelt.

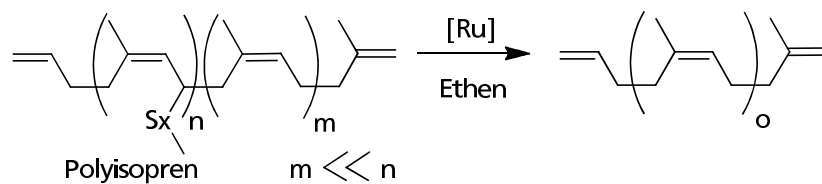


Abbildung 74: Schematische Darstellung der Ethenolyse von vulkanisiertem Kautschuk.

Die potentielle Möglichkeit, Isopren **69** beziehungsweise dessen Oligomere mittels Ethenolyse-Reaktion aus Altreifengummi zurückzugewinnen, stellt dennoch eine interessante Alternative zu gängigen Recyclingprozessen dar. Die Analytik der Produktmischungen, welche bei der Ethenolyse von Naturkautschuk **46** entstehen, erschien auf Grund ihrer komplexen Zusammensetzung schwierig. Aus diesem Grund wurde zunächst *Liquid Natural Rubber* **79**, ein oxidativ abgebauter Naturkautschuk mit einer Molmasse von circa 40.000 g/mol, als Substrat eingesetzt.

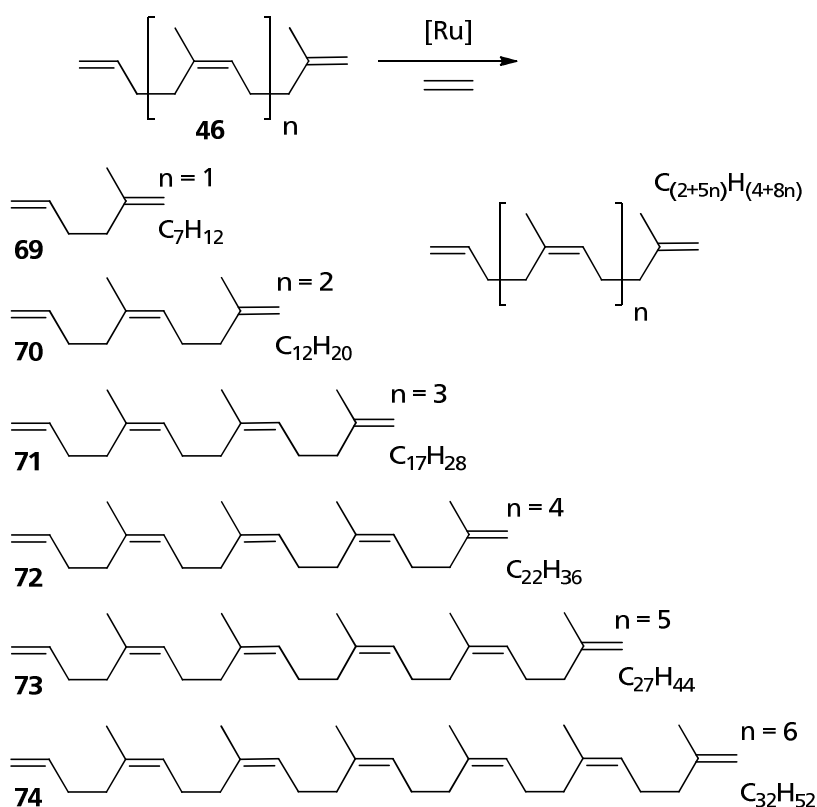
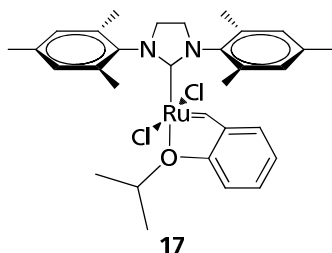


Abbildung 75: Schematische Darstellung der Ethenolyse von *Liquid Natural Rubber* **79** beziehungsweise Naturkautschuk **46**.

Die Ethenolyse von LNR liefert, wie aus Abbildung 75 ersichtlich, Isopren sowie zahlreiche Oligoisoprene als Produkte. Bei Verwendung des  $[\text{RuCl}_2(\text{SIMes})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{Ind})]$ -Komplexes **28 f** beziehungsweise des *Grubbs-Hoveyda*-Komplexes **17** sind 0.1 mol % [Ru] pro Doppelbindung ausreichend, um die Ethenolyse-Reaktion zu guten Ausbeuten zu führen.



Erstmals wurde im Rahmen dieser Arbeit auch Altreifengranulat mit Hilfe der Ethenolyse-Reaktion depolymerisiert. In einem ausführlichen Katalysatorscreening wurden die Reaktionsbedingungen hinsichtlich der Partikelgröße des eingesetzten Altreifengranulates, des Präkatalysator-Typs, der Katalysatorbeladung, der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit optimiert. Unter Verwendung von 0.0074 mmol von Komplex **28 f** pro Gramm Altreifengranulat, einer Reaktionszeit von 20 Stunden bei einer Reaktionstemperatur von 80°C und unter 7 bar Ethendruck können 50 Gewichts % des eingesetzten Altreifengranulats in Form von Isoprenoligomeren aus der Reaktionsmischung isoliert werden.

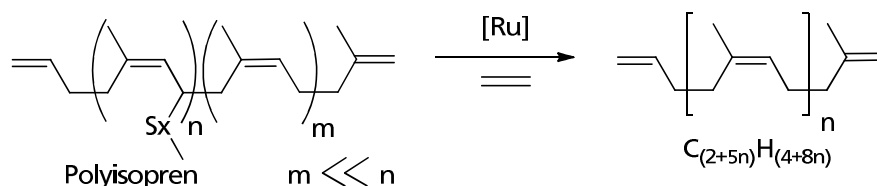


Abbildung 76: Schematische Darstellung der Ethenolyse von vulkanisiertem Kautschuk.

Bei den Produkten handelt es sich, wie aus Abbildung 76 hervorgeht, um eine Mischung von Isoprenoligomeren unterschiedlicher Molmasse. Das entwickelte Konzept ermöglicht die effektive Rückgewinnung von Isopreneinheiten aus Altreifenkautschuk und bietet somit eine einfache Möglichkeit des stofflichen Recyclings von Altreifen.



---

## 5 Experimental Part

### 5.1 General experimental

All chemicals were purchased as reagent grade from commercial suppliers and used without further purification unless otherwise noted. Solvents were dried by passing over  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and/or by storing over molecular sieves unless otherwise noted.  $\text{C}_6\text{D}_6$  and Pyridin was dried over molecular sieves and degassed by freeze-pump thaw cycles technique and stored under Argon. Column chromatography was performed using silica gel 60 (0.063–0.20 mesh ASTM) or with flash gel (15 - 40  $\mu\text{m}$ ). TLC was performed by using Fluka silica gel 60 F254 (0.2 mm) on alumina plates. NMR spectra were recorded on Bruker DRX500 at 500 MHz ( $^1\text{H}$ ) and 126 MHz ( $^{13}\text{C}$ ), respectively or on Bruker DRX300 at 300 MHz ( $^1\text{H}$ ), 75 MHz ( $^{13}\text{C}$ ), 121 MHz ( $^{31}\text{P}$ ). The chemical shifts ( $\delta$ ) are given in ppm relative to TMS (0 ppm) or to the respective solvent signals. MS spectra were recorded on a Finnigan MAT 95 spectrometer. GC experiments were run on a Clarus 500 GC with autosampler and FID detector. Column: Varian CP-Sil 8 CB (l = 15 m, diam. = 0.25 mm,  $d_F$  = 1.0  $\mu\text{m}$ ),  $\text{N}_2$  (flow: 17 cm/sec; split 1:50); The identity of all GC product peaks was established by GC/MS on Finnigan MAT GC-MS or on a Thermoquest Trace GC 2000-series with Atas programmable injector optic 2 and a Finnigan Trace DSQ MS-detector. Column: restec RXI 5 fil (l = 30 m, diam. = 0.25 mm,  $d_F$  = 0.25  $\mu\text{m}$ ); Injector temperature: initial: 80°C heating to 320°C with 16°C/s. Temperature program: isotherm 40°C for 2 min, heating to 160°C with 20°C/min, heating to 310°C with 6°C/min, isotherm for 12 min.. HPLC experiments were done on a Merck-Hitachi L-6200 HPLC with a L-4250 UV/Vis detector (WL=203nm). Column: Merck Purospher RP 18e Hibar / 250 x 4.6 mm, solvent: methanol: acetonitrile 8:1, flow: 2 mL/min. I wish to thank Dr. Marcus Süßner for the measurement of the sulfur content of tyre rubber granulate and ethenolysis-products via inductively coupled plasma optical emission spectrometry (Perkin Elmer Optical Emission Spectrometer „Optima 2000 DV“, Meinhard Nebulizer TR 50-C1, WL = 181.975 and 180.669 nm). Cyclic voltammetry: EG&G 263A-2 potentiostat. Cyclic voltammograms were recorded in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  under an argon atmosphere at ambient temperature. A three-electrode configuration was employed. The working electrode was a Pt disk (diameter 1 mm) sealed in soft glass with a Pt wire as counter electrode. The pseudo reference electrode was an Ag wire. Potentials were calibrated internally against the formal potential of octamethylferrocene (-10mV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) vs. Ag/AgCl).  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  (0.1 mol/L) was used as supporting electrolyte. IR spectra were measured on Nicolet 6700 ATR FT-IR Spectrometer (source: ever-glo (9.600 – 20  $\text{cm}^{-1}$ ), beamsplitter: KBr, detector: DTGS CsI).

The spectroscopic data ( $^1\text{H}$  NMR) of the isolated screening products are identical to those reported in the literature. Natural rubber (SVR 3L, Vietnam) was obtained from Weber & Schaer GmbH & Co. KG, Hamburg, Germany. Liquid natural rubber was obtained from Aldrich. Rubber granulate (particle size: 0-0.5, 0.5-1.5, 1.5-3 mm) was obtained from *Rubber Technology Weidmann*, Bayreuth, Germany.

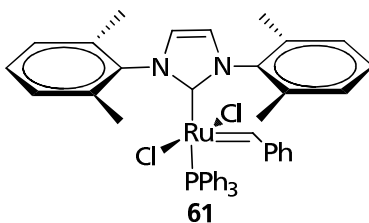
## 5.2 Synthesis and Characterization

### 5.2.1 Synthesis of Ru-Complexes

#### 5.2.1.1 Synthesis of $[\text{RuCl}_2(\text{IXyl})(\text{PPh}_3)\text{CHPh}]$ -complex 61

Prepared according to modified literature procedure:<sup>33</sup> Under argon a dry Schlenk flask was charged with 200 mg (0.637 mmol) of IXyl·HCl, 375  $\mu\text{l}$  (0.637 mmol) of potassium *t*-amylate in toluene (1.7 M) and 50 ml of toluene. The solution was stirred at room temperature for 15 minutes. To this mixture was added 500 mg (0.637 mmol) of **10**. The reaction mixture was stirred for 1 h at room temperature and the solvent was completely removed under vacuum. The residue was washed with pentane (3 x 30 ml), filtered and the resulting orange-brown solid was dried under vacuum.

Yield: 410 mg, 80%.



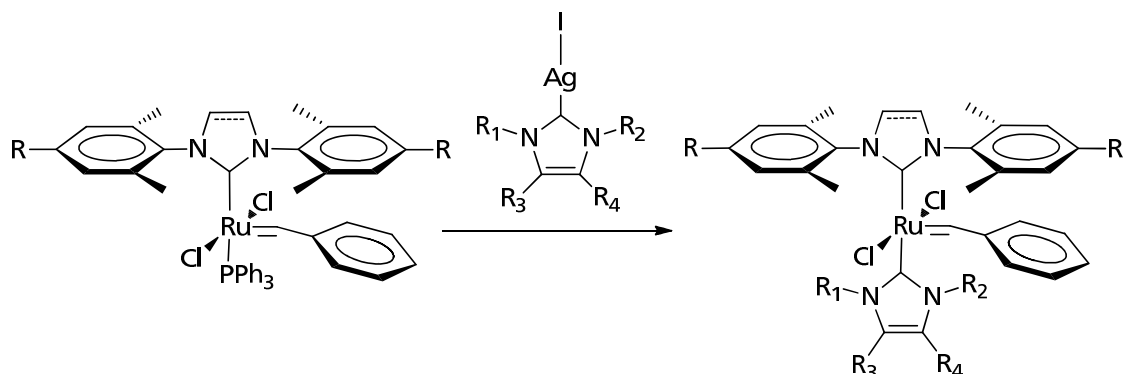
$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  19.43 (s, 1H), 7.35 (d, 2H), 7.21 (d, 2H), 7.17 (bs, 1H), 7.16 (t, 3H), 7.05 (bs, 1H), 7.01 (t, 6H), 6.96 (bs, 1H), 6.91 (t, 6H), 6.72 (bs, 1H), 6.68 (t, 3H), 6.57 (d, 2H), 2.43 (s, 6H), 2.04 (s, 6H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  306.6 (t), 187.8, 187.0, 151.1, 151.1, 139.1, 138.6, 138.0, 137.4, 137.3, 136.7, 134.3, 134.2, 134.0, 133.8, 130.8, 130.5, 130.4, 129.8, 129.4, 129.2, 129.1, 128.9, 128.8, 128.7, 128.6, 128.2, 127.8, 127.8, 127.7, 124.5, 124.0, 20.0, 18.6.

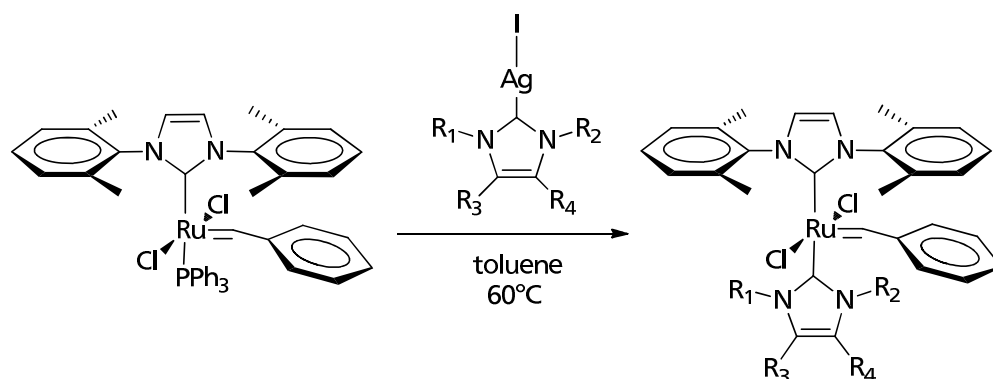
$^{31}\text{P}$ -NMR (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  37.4.

MS (ESI):  $m/z$ : 795.3 ( $M\text{-Cl}$ ), 307.3 ( $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_2$ ).

### 5.2.1.2 General procedure for the preparation of complexes 27 and 56



A dry Schlenk flask containing (IXyl)RuCl<sub>2</sub>(CHPh)(PPh<sub>3</sub>) **61** respective (SIMes)RuCl<sub>2</sub>(CHPh)(PPh<sub>3</sub>) **60** (0.086 mmol, 1eq) and AgI(NHC) ( 0.094 mmol, 1.1 eq) was evacuated and backfilled with argon three times. Toluene (5 mL) was added via a syringe and the reaction mixture was stirred at 60°C for 30 minutes. After that solvent was evaporated with a rotavap and the residue was purified by column chromatography. Azolium salts and corresponding silver complexes were prepared according to the literature procedure.<sup>60</sup>



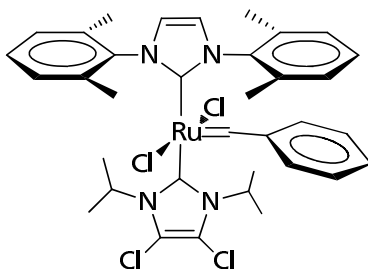
<b>56 a</b> (R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> = <i>i</i> Pr; R <sub>3</sub> =R <sub>4</sub> =Cl)	yield: 91%
<b>56 b</b> (R <sub>1</sub> =Me, R <sub>2</sub> = <i>i</i> Pr; R <sub>3</sub> =R <sub>4</sub> =Cl)	yield: 93%
<b>56 c</b> (R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =Me; R <sub>3</sub> =R <sub>4</sub> =CN)	yield: 94%
<b>56 d</b> (R <sub>1</sub> =Me, R <sub>2</sub> = <i>i</i> Pr; R <sub>3</sub> =NO <sub>2</sub> , R <sub>4</sub> =H)	yield: 90%
<b>56 e</b> (R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =Me; R <sub>3</sub> =R <sub>4</sub> =H)	yield: 85%
<b>56 f</b> (R <sub>1</sub> =Me, R <sub>2</sub> = <i>i</i> Pr; R <sub>3</sub> =R <sub>4</sub> =H)	yield: 88%

#### 5.2.1.2.1 (Cl,Cl<sup>iPr</sup>Pr) Ru-complex 56 a

CC: (cyclohexane/EtOAc = 5:1)

Crude product was dissolved in minimal amount of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and was added to pentane (40 mL) – crystals started growing in few minutes. Green crystals were collected by decantation of mother liquor

Yield: 61 mg, 91 %.



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  19.68 (s, 1H), 8.98 (bs, 1H), 7.45 (t, 2H), 7.38 (t, 4H), 7.34 (s, 1 H), 7.33 (s, 1H), 7.30 (s, 2H), 7.29 (s, 1H), 6.39 (bs, 1H), 4.66 (septet, 1H), 3.65 (septet, 1H), 2.68 (bs, 3H), 2.50 (bs, 3H), 2.34 (bs, 3H), 1.62 (bs, 3H), 1.46 (d, 3H), 1.25 (d, 3H), 1.19 (d, 3H), 0.95 (d, 3H).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  301.1, 190.5, 189.1, 151.9, 151.7, 139.5, 138.8, 138.5, 137.3, 136.8, 131.9, 129.9, 129.4, 129.2, 128.8, 128.4, 128.1, 127.7, 124.6, 124.5, 124.3, 116.5, 115.8, 56.8, 54.2, 53.8, 29.8, 22.2, 22.1, 21.7, 19.8, 19.3, 18.8, 18.0.

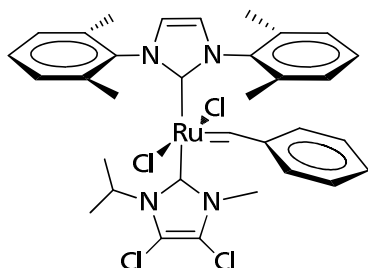
HR-MS (EI) calcd for C<sub>35</sub>H<sub>38</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>Ru (M+•) 714.1566, found 714.1571.

#### 5.2.1.2.2 (Cl,Cl<sup>Mei</sup>Pr) Ru-complex 56 b

CC: (cyclohexane/EtOAc = 5:1)

Crude product was dissolved in minimal amount of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and was added to pentane (40 mL) – crystals started growing in few minutes. Green crystals were collected by decantation of mother liquor

Yield: 60 mg, 93 %; two rotamers 0.68 : 1.



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  19.59 (s, 0.68H), 19.50 (s, 1H), 7.75 (bs, 1.5H), 7.49-7.00 (overlapped triplets, 19.3H), 6.49 (bs, 1H), 4.60 (septet, 0.68H), 3.66 (septet, 1H), 3.25 (s, 3H), 2.69-2.32 (m, 18H), 1.61 (bs, 3.5H), 1.43 (s, 1H), 1.36-1.26 (m, 5H), 0.98-0.86 (m, 5H), 0.45 (bs, 2.8H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  304.8, 301.2, 191.1, 190.8, 188.5, 151.7, 139.4, 137.8, 137.1, 130.6 (br s), 130.3, 129.9, 129.8, 129.4, 129.4, 129.2, 128.8, 128.4, 128.3, 124.3, 118.5, 118.4, 114.8, 114.2, 56.8, 54.2, 35.5, 35.0, 32.1, 29.8, 29.8, 29.5, 22.8, 22.2, 20.0, 19.8, 14.2.

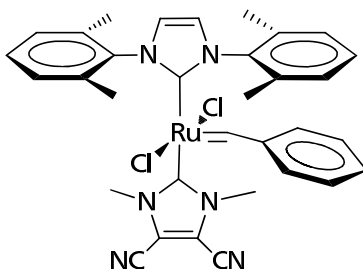
HR-MS (EI) calcd for  $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Ru}$  ( $\text{M}+\bullet$ ) 730.072, found 730.07287.

### 5.2.1.2.3 (CN,CN<sup>MeMe</sup>) Ru-complex 56 c

CC: (cyclohexane/EtOAc = 4:1)

Crude product was dissolved in minimal amount of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and was added to pentane (40 mL) – crystals started growing in few minutes. Green crystals were collected by decantation of mother liquor

Yield: 57 mg, 94 %.



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  19.34 (s, 1H), 7.68 (bs, 2H), 7.54 (t, 1H), 7.40 (bs, 2H), 7.29-7.20 (m, 4H), 7.17 (t, 2H), 7.08 (bs, 1H), 6.99 (bs, 1H), 3.52 (s, 3H), 2.74 (s, 3H), 2.47 (bs, 6H), 2.06 (bs, 3H), 2.04 (s, 1H), 1.54 (s, 1H), 1.43 (s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  309.3, 200.7, 189.1, 151.4, 139.5, 139.1, 137.4, 137.0, 130.7, 130.2, 130.1, 129.5, 128.8, 128.7, 124.3, 115.6, 115.5, 107.0, 106.9, 60.5, 37.3, 37.1, 27.1, 20.0, 18.2.

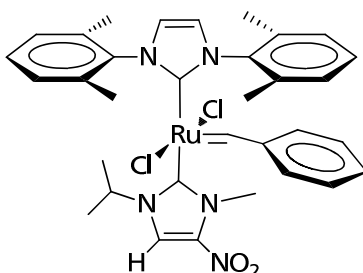
HR-MS (EI) calcd for  $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{Ru}$  ( $\text{M}+\bullet$ ) 684.1101, found 684.10952.

#### 5.2.1.2.4 ( $\text{H}, \text{NO}_2^{\text{MeiPr}}$ ) Ru-complex 56 d

CC: (cyclohexane/EtOAc = 4:1)

Crude product was dissolved in minimal amount of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and was added to pentane (40 mL) – crystals started growing in few minutes. Red-brown crystals were collected by decantation of mother liquor

Yield: 56 mg, 90 %; two rotamers 1 : 2.49.



$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  19.48 and 19.47 (overlapped singlets, 1H), 7.82 (s, 0.3H), 7.64 (s, 0.7H), 7.52-6.97 (m, 12.3H), 6.49 (bs, 0.7H), 4.53 (septet, 0.3H), 3.63 (s, 2.1H), 3.48 (septet, 0.7H), 2.83 (s, 0.9H), 2.67-2.31 (m, 8.6H), 1.68-1.13 (m, 7.8H), 0.36 (bs, 1.6H).

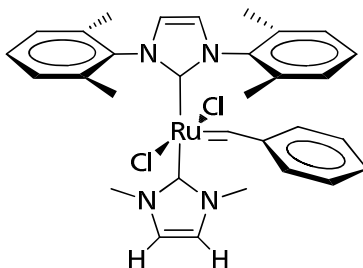
$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  303.1, 303.1, 197.9, 196.5, 190.4, 190.0, 151.6, 151.5, 139.3, 137.6, 134.1, 134.0, 132.3, 132.2, 132.1, 130.3, 130.2, 130.0, 129.8, 129.4, 128.8, 128.8, 128.7, 128.4, 124.4, 122.2, 121.8, 121.2, 120.3, 120.2, 54.6, 52.3, 37.3, 37.1, 31.1, 30.5, 29.6, 29.4, 29.0, 28.9, 27.1, 26.6, 25.1, 23.3, 23.0, 21.7, 19.9, 18.2.

HR-MS (EI) calcd for  $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{N}_5\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Ru}$  ( $\text{M} + \bullet$ ) 707.1359, found 707.13875.

#### 5.2.1.2.5 ( $\text{H}, \text{H}^{\text{MeMe}}$ ) Ru-complex 56 e

CC: (cyclohexane/EtOAc = 2:1) It is necessary to use short column and degassed eluent. Crude product was dissolved in minimal amount of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and was added to pentane (40 mL) – crystals started growing in few minutes. Green crystals were collected by decantation of mother liquor

Yield: 48 mg, 85 %.



$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  19.46 (s, 1H), 7.74 (d, 2H), 7.44 (t, 1H), 7.33 (t, 1H), 7.25 (s, 2H), 7.16 (s, 3H), 7.09 (t, 3H), 7.05 (bs, 1H), 6.64 (d, 1H), 6.52 (d, 1H), 3.33 (s, 3H), 2.62 (s, 3H) 2.51 (bs, 12H).

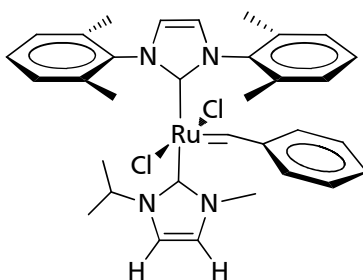
$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  301.2, 192.9, 186.1, 151.6, 139.6, 139.5, 137.9, 137.0, 129.9, 129.6, 129.0, 128.8, 128.1, 124.1, 122.6, 122.2, 60.5, 37.3, 37.0, 29.8, 19.9, 18.4.

HR-MS (EI) calcd for  $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Ru}$  ( $\text{M}+\bullet$ ) 634.1196, found 634.12134.

#### 5.2.1.2.6 ( $\text{H}, \text{H}^{\text{MeiPr}}$ ) Ru-complex 56 f

CC: (cyclohexane/EtOAc = 2:1) It is necessary to use short column and degassed eluent. Crude product was dissolved in minimal amount of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and was added to pentane (40 mL) – crystals started growing in few minutes. Green crystals were collected by decantation of mother liquor

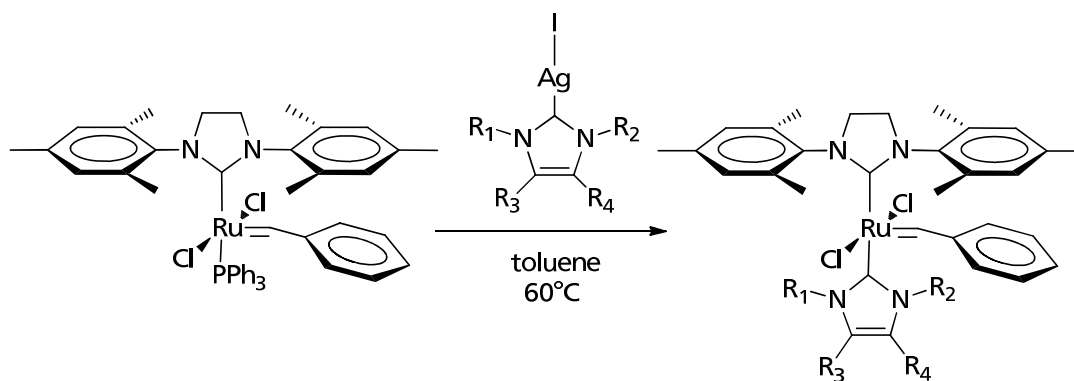
Yield: 51 mg, 88 %; two rotamers 0.79 : 1.



$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  19.60 (s, 0.79H), 19.50 (s, 1H), 7.77 (bs, 1.8 H), 7.45-7.01 (m, 19.7H), 6.78 (s, 1.2 H), 6.67 (s, 1.2 H), 6.63 (s, 1.2H), 6.54 (s, 1H), 6.50 (bs, 0.8H), 4.42 (septet, 0.79H), 3.40 (septet, 1H), 3.30 (s, 3H), 2.69 (bs, 3H), 2.55 (s, 3H), 2.53 and 2.34 (overlapped bs, 10.2H), 1.62 (bs, 4H), 1.43 (s, 1.4H), 1.26 (s, 1.4H), 1.21 (bs, 4.4H), 0.85 (bs, 4.4H), 0.34 (bs, 2.8H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  301.4, 298.1, 192.9, 192.6, 185.5, 185.4, 151.7, 151.6, 139.7, 139.5, 139.3, 138.8, 138.2, 138.0, 137.1, 136.8, 130.5, 130.1, 129.6, 129.0, 128.7, 128.2, 128.1, 124.1, 123.3, 122.9, 117.1, 116.4, 52.5, 50.2, 37.3, 36.7, 29.8, 27.0, 25.0 (br s), 20.0, 19.9, 18.8, 18.4, 18.0.

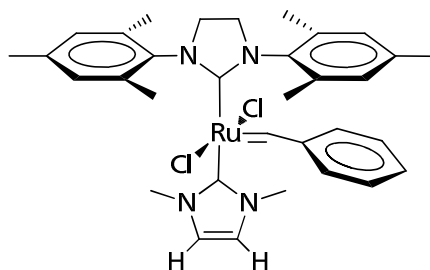
HR-MS (EI) calcd for  $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Ru}$  ( $\text{M}+\bullet$ ) 662.1509, found 662.15734.



**27 a** ( $R_1=R_2=Me$ ;  $R_3=R_4=H$ )      yield: 89%  
**27 e** ( $R_1=R_2=Et$ ;  $R_3=R_4=Cl$ )      yield: 92%  
**27 f** ( $R_1=Me$ ,  $R_2=iPr$ ;  $R_3=R_4=Cl$ )      yield: 94%  
**27 h** ( $R_1=Me$ ,  $R_2=iPr$ ;  $R_3=NO_2$ ,  $R_4=H$ )      yield: 90%

#### 5.2.1.2.7 ( $H,H^{MeMe}$ ) Ru-complex 27 a

CC: (cyclohexane/EtOAc = 2:1) It is necessary to use short column and degassed eluent. Crude product was dissolved in minimal amount of  $CH_2Cl_2$  and was added to pentane (40 mL) – crystals started growing in few minutes. Green crystals were collected by decantation of mother liquor (81 %)



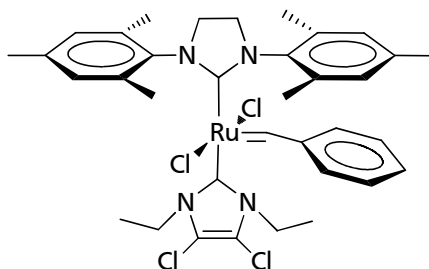
NMR-spectra according to literature data.



#### 5.2.1.2.8 (Cl,Cl<sup>EtEt</sup>) Ru-complex 27 e

CC: (cyclohexane/EtOAc = 4:1)

Crude product was dissolved in minimal amount of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and was added to pentane (40 mL) – crystals started growing in few minutes. Green crystals were collected by decantation of mother liquor (92 %)

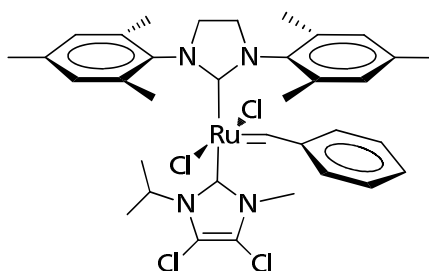


NMR-spectra according to literature data.

#### 5.2.1.2.9 (Cl,Cl<sup>MeiPr</sup>) Ru-complex 27 f

CC: (cyclohexane/EtOAc = 4:1)

Crude product was dissolved in minimal amount of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and was added to pentane (40 mL) – crystals started growing in few minutes. Green crystals were collected by decantation of mother liquor (94 %)

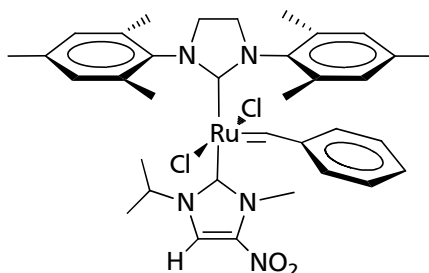


NMR-spectra according to literature data.

#### 5.2.1.2.10 (H,NO<sup>2</sup><sup>MeiPr</sup>) Ru-complex 27 h

CC: (cyclohexane/EtOAc = 4:1)

Crude product was dissolved in minimal amount of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and was added to pentane (40 mL) – crystals started growing in few minutes. Red-brown crystals were collected by decantation of mother liquor (89 %)



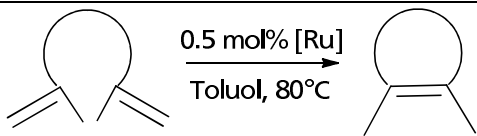
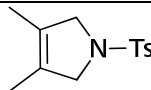
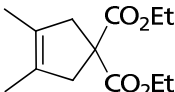
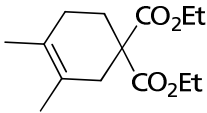
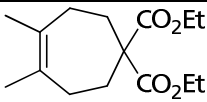
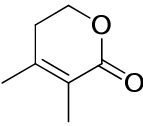
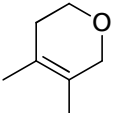
NMR-spectra according to literature data.

#### 5.2.1.3 Screening of the catalytic activity of complexes 56 a-f in rcm-reactions

All reactions were carried out in sealed 25 mL Schlenk tubes under argon atmosphere at 80°C. To a 25 mL Schlenk tube under an argon atmosphere was added substrate (0.4 mmol) dissolved in dry toluene (10 mL) to result in a 0.04 M solution. This solution was heated to 80°C and catalyst (0.5 mol%) was added from a stock solution in toluene. For the determination of substrate conversion, samples (100 μL) were taken every hour under argon stream and were injected to the GC vials containing 150 μL of 25 % ethyl vinyl ether solution in toluene. Tabelle 18 shows conversion of the substrates after 24 h.

GC experiments were run on a Clarus 500 GC with autosampler and FID detector. Column: Varian CP-Sil 8 CB (l = 15 m, diam. = 0.25 mm, d<sub>F</sub> = 1.0 μm), N<sub>2</sub> (flow: 17 cm/sec; split 1:50); Injector-temperature: 200 °C, detector temperature: 270 °C. Temperature program: isotherm 60°C for 5 min, heating to 300°C with 25 °C/min, isotherm for 5 min.

Tabelle 18: Screening of bis-HNC catalysts **56 a-f**.

								
Produkt	Umsatz [%]							
	56a	56b	56c	56d	56e	56f	27f	25
	88	97	-	62	93	77	99	98
	30	35	2	44	47	37	84	48
	86	99	-	83	99	-	99	99
	74	92	93	-	90	-	95	60
	17	-	1	17	23	<1	-	26
	88	52	51	70	91	58	95	98

#### 5.2.1.4 Pyridine Exchange Experiments

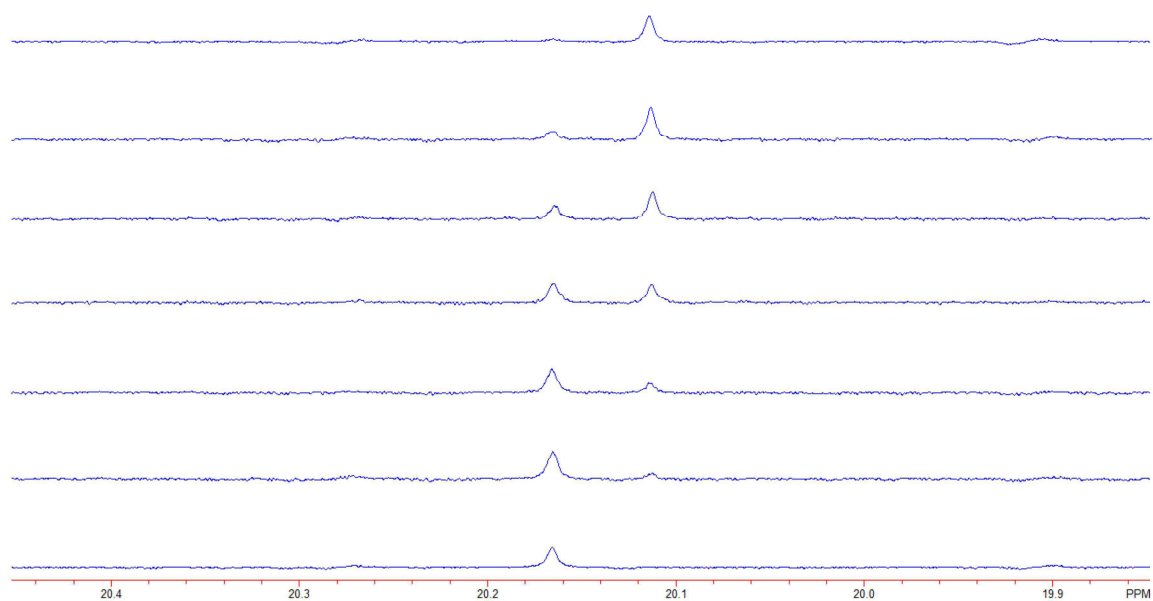
$2.5 \cdot 10^{-6}$  mol of the appropriate  $[(\text{IXyl})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(\text{CHPh})]$  complex was weighed into an NMR tube under argon.

The tube was filled with dried and degassed pyridine- $\text{d}_5$  under an atmosphere of argon. The exchange of NHC ligands against pyridine at 313 K was observed via NMR (Bruker ARX 300 MHz) via the changes in the benzyldiene proton. The conversion-time plots were obtained by calculating the integral ratio of the benzyldiene proton signals.

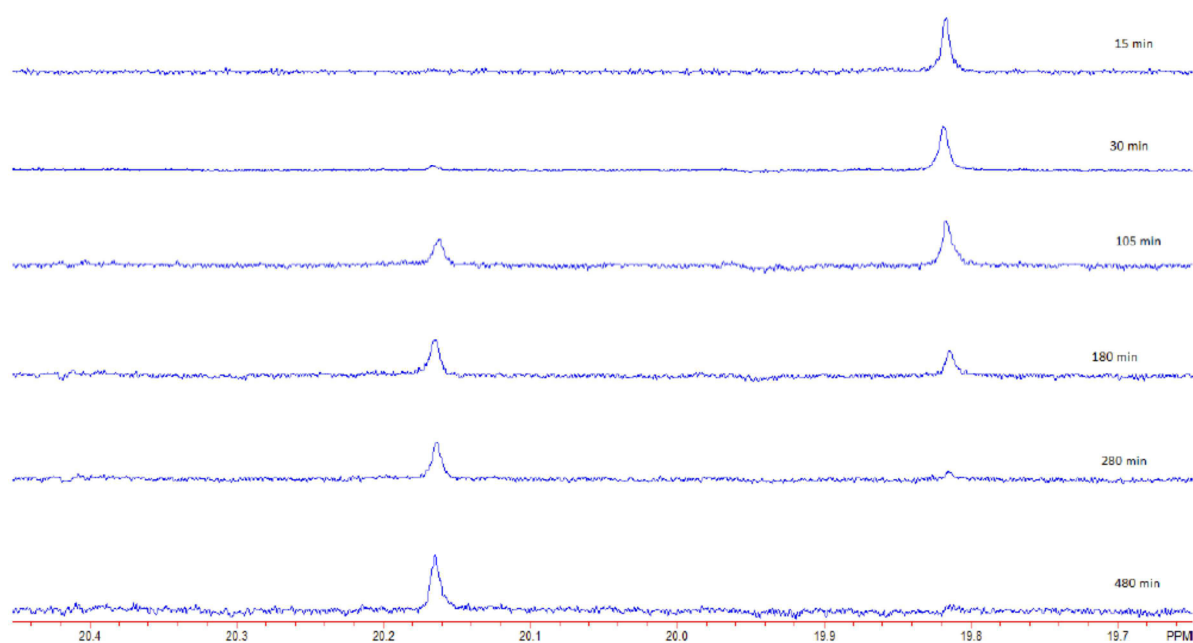
Tabelle 19:  $k_{\text{obs}}$  values of complexes **56 d**, **e**, **a** and **c**.

Komplex	$k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$
<b>56 d</b>	$524 \pm 22$
<b>56 e</b>	$358 \pm 8$
<b>56 a</b>	$189 \pm 12$
<b>56 c</b>	$172 \pm 15$

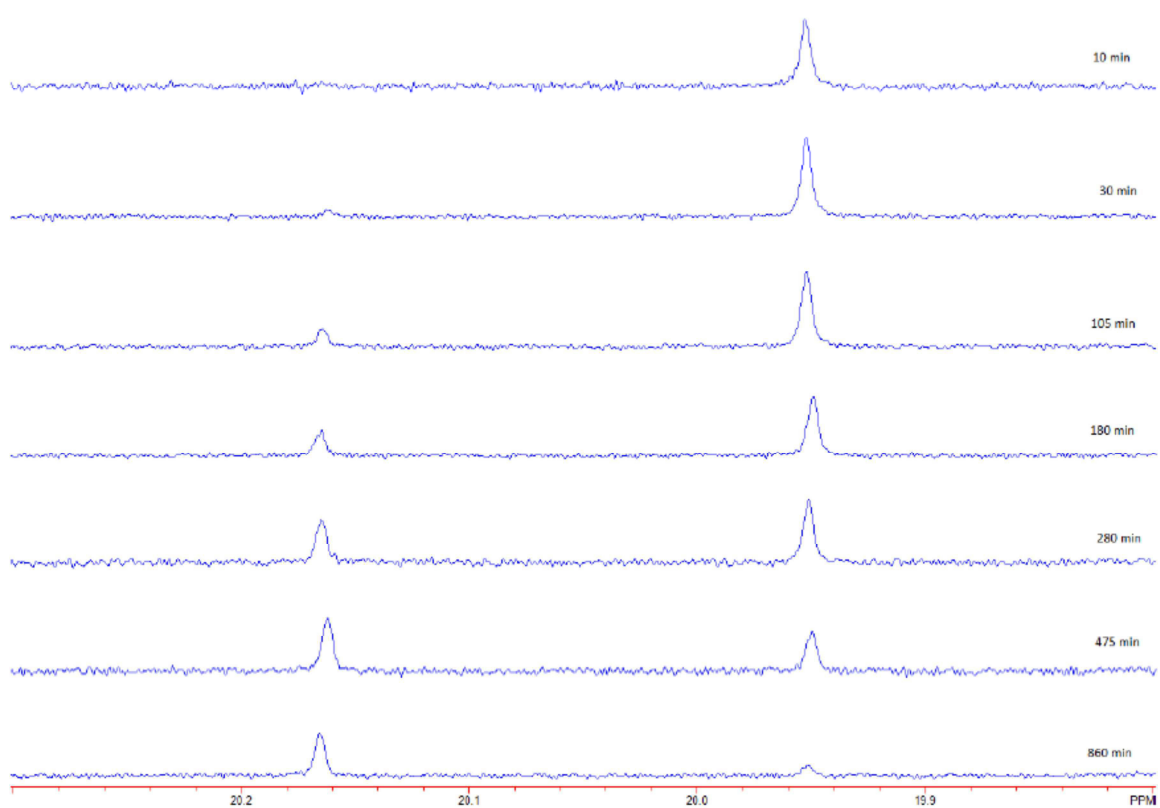
**56 a** complex: 20.11 ppm, pyridine complex: 20.17 ppm



**56 c complex: 19.82 ppm, pyridine complex: 20.17 ppm**



**56 d complex: 19.95 ppm, pyridine complex: 20.17 ppm**



conversion / %

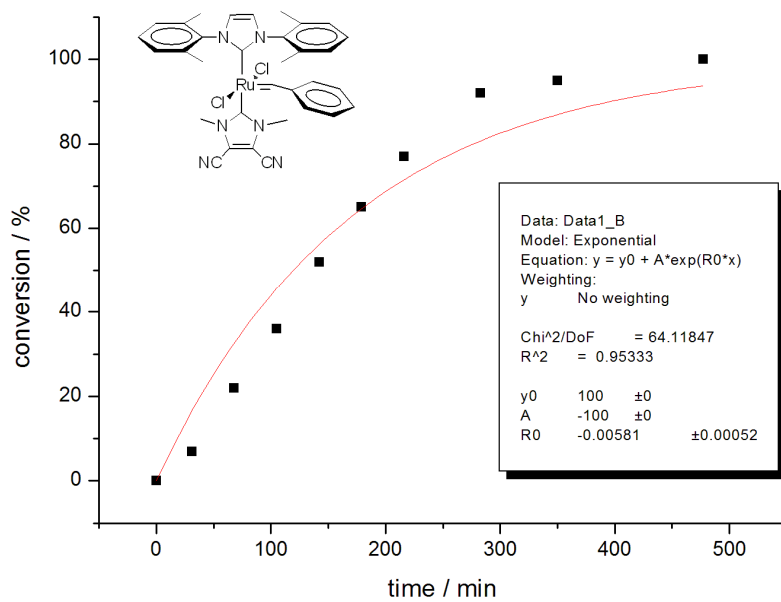
time / min

Data: Data1\_B  
Model: Exponential  
Equation:  $y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x)$   
Weighting:  
y No weighting

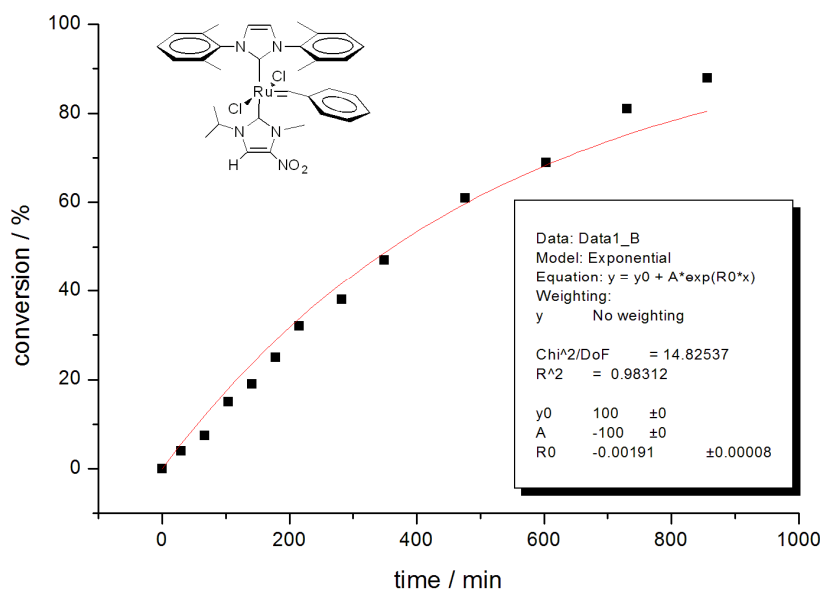
$\chi^2/\text{DoF} = 35.74123$   
 $R^2 = 0.96665$

y0 100 ±0  
A -100 ±0  
R0 -0.00528 ±0.00034

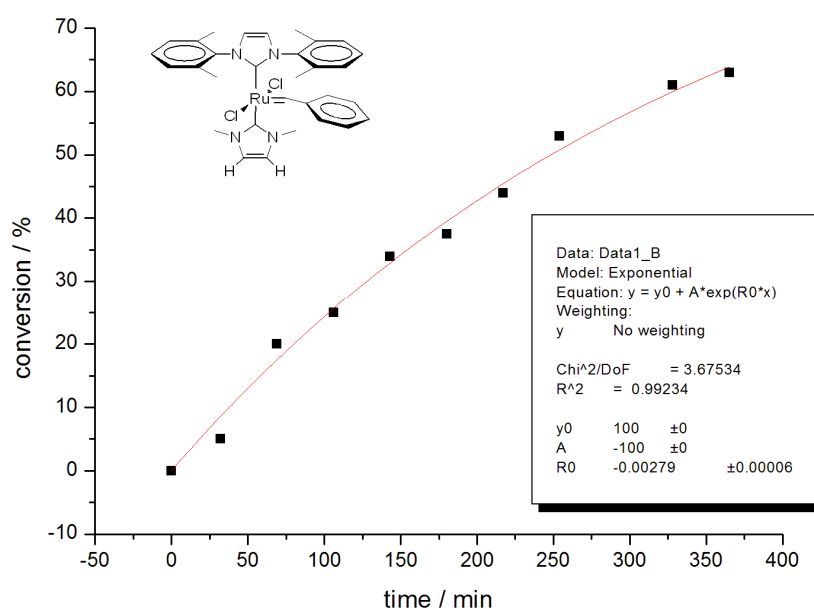
## Complex 56 c



## Complex 56 d



\_\_\_\_\_





---

## 5.3 Ethenolysis reactions

### 5.3.1 General procedure for the ethenolysis of Methylolate 54

Ethenolysis reactions were carried out in a 250 ml Büchi miniclave steel reactor. For safety reasons the ethene cylinders were connected only prior to the reaction to adjust pressure in the reactor, then they were separated. A large reactor volume allows maintaining constant ethene pressure throughout the reaction. In contrast, in a small reactor the amount of ethene consumed in the ethenolysis reaction is not negligible relative to the reactor volume leading to pressure decrease during the reaction.

Methylolate **54** (100 mg) was dissolved in the respective amount of toluene and the solution syringed into a 250 mL Büchi miniclave. To this solution was added a stock solution of the respective catalyst complex (1 mol% catalyst relative to the substrate) in toluene (0.005 – 0.1 mol% per mL toluene). The reactor was closed and purged with ethene for 5 min. The ethene pressure in the reactor was then adjusted to 7 bar and the reactor heated to the respective reaction temperature during the designated reaction time. Then the reactor was allowed to rt, ethyl vinyl ether added (1 ml) and small samples analyzed by GC, GC/MS and HPLC.

### 5.3.2 Ethenolysis of Natural Rubber 46 and Squalene 43

GC experiments were done on a Clarus 500 GC with autosampler and FID detector. Column: Varian CP-Sil 8 CB (l = 15 m, diam. = 0.25 mm, dF = 1.0  $\mu$ m), N<sub>2</sub> (flow: 20 ml/min; split 1:9); Injector-temperature: 300 °C, detector temperature: 300 °C. Temperature program: isotherm 50°C for 3 min, heating to 200°C with 10°C/min, heating to 310°C with 25°C/min, isotherm for 12 min. Tetradecane was added as internal standard.

Ethenolysis reactions were carried out in a 250 ml Büchi miniclave steel reactor. For safety reasons the ethene cylinders were connected only prior to the reaction to adjust pressure in the reactor, then they were separated. A large reactor volume allows maintaining constant ethene pressure throughout the reaction. In contrast, in a small reactor the amount of ethene consumed in the ethenolysis reaction is not negligible relative to the reactor volume leading to pressure decrease during the reaction.

### 5.3.2.1 General procedure for squalene 43 ethenolysis (catalyst screening)

Squalene 43 (100 mg) was dissolved in the respective solvent (5 mL) and the solution syringed into a 250 mL Büchi miniclave. To this solution was added a stock solution of the respective catalyst complex (0.005 – 0.1 mol% catalyst relative to the substrate) in toluene (0.005 – 0.1 mol% per mL toluene). The reactor was closed and purged with ethene for 5 min (alternatively for volatile solvents freeze-and-thaw cycles were employed). The ethene pressure in the reactor was then adjusted to 7 bar and the reactor heated to the respective reaction temperature during the designated reaction time. Then the reactor was allowed to rt, ethyl vinyl ether added (1 ml) and small samples analyzed by GC, GC/MS and HPLC.

Tabelle 20: GC retention times of squalene ethenolysis products.

Product	Retention time [min] GC	Retention time [min] GC-MS
squalene	23.3	28.8
C <sub>28</sub> H <sub>46</sub>	22.5	27.0
C <sub>26</sub> H <sub>38</sub>	21.9	25.3
C <sub>23</sub> H <sub>38</sub>	20.9	21.8
C <sub>21</sub> H <sub>34</sub>	19.9	18.9
C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	18.0	15.1
C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>	15.8	12.4
C <sub>14</sub> H <sub>24</sub>	13.5	10.4
C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>	10.7	8.5
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub>	9.2	7.6
C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	6.0	5.6
C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	5.75	

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub> was identified via identical retention times of an authentic commercial sample.

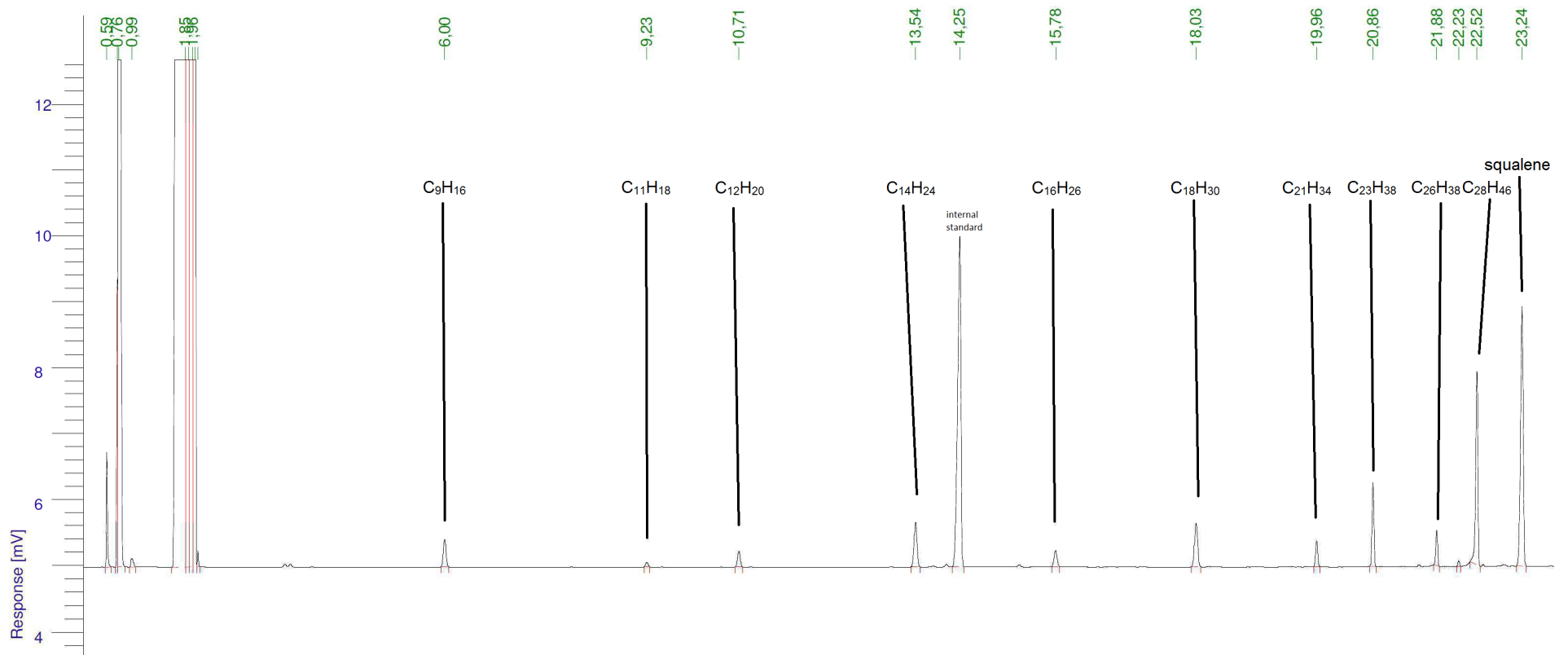


Abbildung 77: Representative GC-trace from squalene ethenolysis.

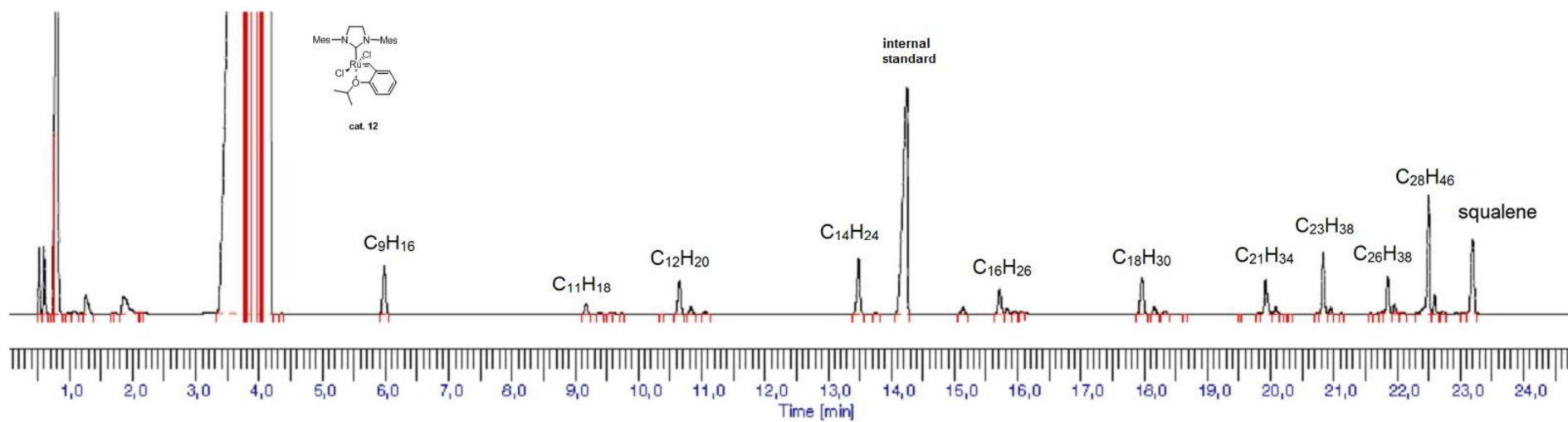


Abbildung 78: Representative GC-trace from squalene ethenolysis using *Grubbs-Hoveyda* complex 17.

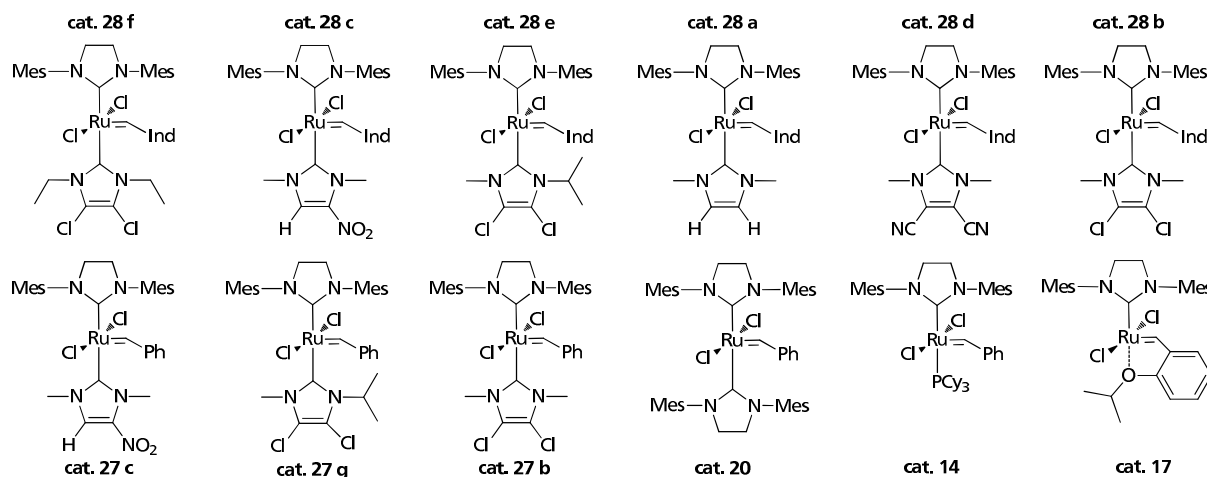
Tabelle 21: Catalyst optimization (according to the general screening procedure)

	catalyst	catalyst (mol%)	conditions	conver. (rel. to internal n-tetradecane)	squalene	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>38</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>38</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>34</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>
1	<b>28 f</b>	0.1	100°C, 20h, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	99%	-	1059	1387	886	3463	953	3739	2373	7709	2663	35343
2	<b>28 f</b>	0.1	100°C, 6h, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	99%	720	3337	4931	3146	10688	3799	12857	6678	20352	7992	7387
3	<b>28 f</b>	0.05	100°C, 6h, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	82%	18837	20904	5893	10772	7552	10395	7725	11880	8192	3007	9600
4	<b>28 f</b>	0.01	100°C, 3h, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	33%	66350	16680	1052	5854	787	4821	720	4351	597	196	3050
5	<b>28 f</b>	0.01	100°C, 1h, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	36%	43561	12554	850	4247	663	3493	596	3100	467	147	2111
6	<b>28 f</b>	0.01	120°C, 3h, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	65%	16376	10229	1527	3715	1267	3237	1156	3202	1050	317	1885
7	<b>28 f</b>	0.01	120°C, 1h, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	32%	66230	14612	756	5041	556	4080	480	3577	390	-	2449
8	<b>28 f</b>	0.01	120°C, 3h, Toluene	65%	28165	19423	3410	7188	2660	6091	2311	5894	2055	641	3858
9	<b>28 f</b>	0.005	120°C, 3h, Toluene	25%	76900	12226	463	4022	338	3186	295	2811	225	-	1800
10	<b>28 f</b>	0.005	140°C, 3h, Toluene	20%	25079	2210	-	722	-	511	-	450	-	-	-
11	<b>28 f</b>	0.005	120°C, 3h, Toluene, 8% wght. Squalene	35%	53057	14933	961	4770	694	3803	597	3357	482	139	2144
12	<b>28 f</b>	0.005	120°C, 3h, Toluene 20%wght. squalene	45%	153975	64792	4428	22418	3664	18513	3090	17679	2748	-	11205
12	<b>28 f</b>	0.005	120°C, 3h, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3%	84285	1738	-	657	-	324	-	214	-	-	-
14	<b>28 f</b>	0.005	120°C, 3h, Pentane	5%	47450	1437	-	580	-	312	-	267	-	-	-
15	<b>28 f</b>	0.005	120°C, 3h, C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	1%		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	<b>28 d</b>	0.005	120°C, 3h, Toluene	2%	89300	1601	-	631	-	-	-	-	-	-	-
17	<b>28 e</b>	0.005	120°C, 3h, Toluene	3%	85475	1664	-	710	-	-	-	-	-	-	-
18	<b>28 e</b>	0.01	120°C, 3h, Toluene	33%	60878	12912	685	4199	490	3332	384	2834	318	81	1837
19	<b>28 b</b>	0.005	120°C, 3h, Toluene	1%		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	<b>28 c</b>	0.01	120°C, 3h, Toluene	75%	30879	33561	9174	12659	7609	10847	6306	11282	5362	1504	6284
21	<b>28 a</b>	0.01	120°C, 3h, Toluene	48%	65000	30633	3424	10519	2851	8059	2110	8719	1901	469	3766
22	<b>27 g</b>	0.01	120°C, 3h, Toluene	33%	76827	18145	1030	5740	700	4651	614	4069	474	135	2499
23	<b>27 g</b>	0.005	120°C, 3h, Toluene	6%	108480	6090	50	1943	-	1414	-	1250	-	-	-
24	<b>27 c</b>	0.005	120°C, 3h, Toluene	6%	63440	1826	95	885	364	446	-	345	-	-	-
25	<b>27 b</b>	0.01	120°C, 3h, Toluene	55%	52145	26556	3401	9075	2780	7091	2106	7589	1837	504	3479
26	<b>20</b>	0.005	120°C, 3h, Toluene	1%		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-



27	<b>20</b>	0.005	140°C, 3h, Toluene	3%	92401	1602	-	632	130	327	-	237	-	-	152
28	<b>14</b>	0.01	120°C, 3h, Toluene	37%		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
29	<b>17</b>	0.005	120°C, 3h, Toluene	15%	81633	16173	745	5807	622	4591	557	4076	421	151	2508
30	<b>17</b>	0.01	120°C, 3h, Toluene	85%	11117	13945	4039	7107	5079	6019	3846	8379	4914	1448	6862

The numbers in the columns correspond to the integrals of the respective peaks in the gc traces.



(Mes = 2,4,6-trimethyl-phenyl and Ind = 3-phenyl-indene-ylidene)

Abbildung 79: List of complexes employed in squalene ethenolysis

### 5.3.2.2 General procedure for the ethenolysis of natural rubber 46 and liquid natural rubber 79 (catalyst screening)

NR 46 or LNR 79 (50 mg) was placed in a 250 mL Büchi miniclave and  $C_6D_6$  (5 mL) added with stirring (dissolving natural rubber requires overnight treatment). To this mixture was added a stock solution of the respective catalyst complex (0.01 – 0.2 mol% catalyst relative to the substrate) in  $C_6D_6$  (0.01 – 0.2 mol% per mL  $C_6D_6$ ). The reactor was closed and degassed by three freeze-and-thaw cycles to replace all other gases by ethene. The ethene pressure in the reactor was adjusted to 7 bar and the reactor heated to the respective reaction temperature for the designated reaction time. After the reaction the reactor was allowed to rt and a small sample analyzed by  $^1H$  NMR.

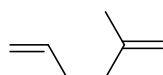
---

### 5.3.2.3 Ethenolysis of natural rubber 46 (5 g scale)

NR 46 or LNR 79 (5 g) was placed in a 250 mL Büchi miniclave and toluene (100 mL) added with stirring (dissolving natural rubber requires overnight treatment). Catalyst **28 f** (54 mg, 0.059 mmol, 0.1 mol% per double bond) was added. The reactor was purged with ethene for 5 min, the ethene pressure adjusted to 7 bar and the reactor heated to 120 °C for 3 h. After the reaction the reactor was allowed to rt and ethyl vinyl ether (0.5 mL) was added for catalyst deactivation. The reaction mixture was transferred to a millipore cell and filtered over a nanofiltration membrane (MWCO 500 Dalton, flow: 1 mL/min,  $\Delta p = 3$  bar) to remove residual polymers. After filtering off ca. 80 mL of the solution, toluene (100 mL) was added and a volume of ca. 100 mL filtered through the membrane. The toluene was carefully removed from the permeate to obtain ca. 3.2 g of residue composed of the various oligoisoprenes (up to ca.  $n = 10$ ), which were purified by column chromatography (silica, pentane).

#### 2-Methyl-hexa-1,5-diene **69**

This compound is formed in the ethenolysis reaction, but could not be isolated due to its high volatility; the spectrum listed here was obtained using commercially available 2-methyl-hexa-1,5-diene **69**. The data are listed here only for comparison with the higher oligomers and to support NMR assignment in the higher oligomers.

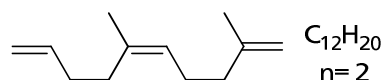


$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5.89 – 5.76 (m, 1H (5)), 5.03 (d,  $d J = 17$  Hz, 5 Hz), 1H (6)), 4.96 (d,  $d J = 10$  Hz, 5 Hz) 1H (6)), 4.71 (d,  $J = 10$  Hz), m, 2H (1)), 2.25 – 2.05 (m, 4 H (3,4- $\text{CH}_2$ )), 1.73 (m, 3H, 2-methyl).

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  145.50, 138.62, 114.60, 110.19, 37.27, 32.05, 22.58.



### 2,6-Dimethyl-deca-1,5,9-triene (n= 2) 70



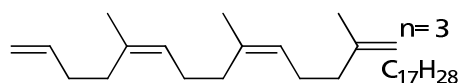
$^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  5.90 – 5.78 (m, 1H (9)), 5.15 (d,  $J= 13$  Hz), m, 1H (5)), 5.02 (d,  $J= 17$  Hz), m, 1H (10)), 4.95 (d,  $J= 13$  Hz),m, 1H (10)), 4.71 (d,  $J= 13$  Hz),m, 2H (1)), 2.15 – 2.00 (m, 8 H (3,4,7,8- $CH_2$ )), 1.72 (s, 3H, 2-methyl), 1.69 (m, 3H, 6-methyl).

$^{13}C$  NMR (126 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  145.98, 138.85, 134.98, 125.25, 114.53, 109.98, 38.24, 32.41, 31.50, 26.25, 23.47, 22.60.

Due to the significant volatility of 2,6-dimethyldeca-1,5,9-triene only a small of amount of this compound was obtained after column chromatography (HPLC) with a purity of only ca. 80%.

GC-MS:  $C_{12}H_{20}$  calc. 164.3, obsd. 164.8; (product too volatile for HR-MS).

### 2,6,10-Trimethyl-tetradeca-1,5,9,13-tetraene (n= 3) 71



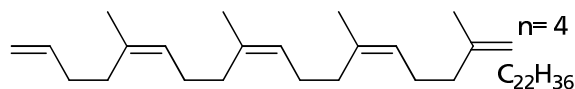
$^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  5.89 – 5.76 (m, 1H (13)), 5.19 – 5.10 (m, 2H (5,9)), 5.02 (d,  $J= 17$  Hz), m, 1H (14)), 4.95 (d,  $J= 13$  Hz),m, 1H (14)), 4.70 (d,  $J= 13$  Hz),m, 2H (1)), 2.17 – 2.00 (m, 12H (3,4,7,8,11,12- $CH_2$ )), 1.73 (s, 3H, 2-methyl), 1.70 (m, 3H, 6-methyl), 1.69 (m, 3H 10-methyl).

$^{13}C$  NMR (126 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  145.98, 138.80, 135.37, 134.93, 125.48, 125.07, 114.54, 109.93, 38.26, 32.48, 32.41, 31.46, 26.53, 26.30, 23.56, 23.49, 22.64.

HR-MS:  $C_{17}H_{28}$  calc. 232.2191; obsd. 232.22214.

purity after column chromatography (HPLC) > 93%.

**2,6,10,14-Tetramethyl-octadeca-1,5,9,13,17-pentaene (n= 4) 72**



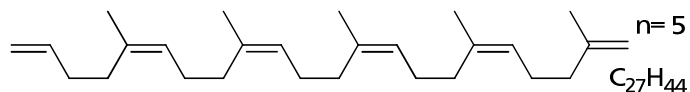
$^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  5.86 – 5.77 (m, 1H (17)), 5.18 – 5.10 (m, 3H (5,9,13)), 5.03 (d,  $J=17$  Hz), m, 1H (18)), 4.95 (d,  $J=13$  Hz) m, 1H (18)), 4.70 (d,  $J=13$  Hz), m, 2H (1)), 2.15 – 2.01 (m, 16H (3,4,7,8,11,12,15,16)), 1.72 (s, 3H, 2-methyl), 1.70 – 1.67 (m, 9H, 6,10,14-methyl).

$^{13}C$  NMR (126 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  145.99, 138.81, 135.41, 135.38, 134.92, 125.46, 125.27, 125.03, 114.54, 109.94, 38.26, 32.48, 32.41, 32.36, 31.48, 26.59, 26.53, 26.29, 23.58, 23.56, 23.49, 22.65.

HR-MS:  $C_{22}H_{36}$  calcd. 300.2817; obsd. 300.2811.

purity after column chromatography (HPLC) > 94%.

**2,6,10,14,18-Pentamethyl-docosa-1,5,9,13,17,21-hexaene (n= 5) 73**



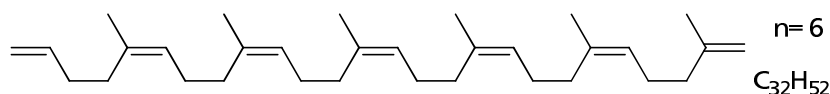
$^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  5.87 – 5.76 (m, 1H (21)), 5.19 – 5.10 (m, 4H (5,9,13,17)), 5.03 (d,  $J=17$  Hz, m, 1H (22)), 4.95 (d,  $J=13$  Hz, m, 1H (22)), 4.70 (d,  $J=13$  Hz, m, 2H (1)), 2.16 – 2.01 (m, 20H (3,4,7,8,11,12,15,16,19,20)), 1.73 (s, 3H, 2-methyl), 1.69 (s, 12H, 6,10,14,18-methyl).

$^{13}C$  NMR (126 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  145.98, 138.80, 135.40, 135.34, 134.91, 125.46, 125.26, 125.22, 125.03, 114.54, 109.94, 38.26, 32.48, 32.41, 32.37, 32.36, 31.48, 26.59, 26.58, 26.52, 26.28, 23.58, 23.56, 23.50, 22.65. Due to overlapping peaks the number of  $^{13}C$  peaks is lower than the number of inequivalent carbon atoms.

HR-MS:  $C_{27}H_{44}$  calcd. 368.3443; obsd. 368.3448.

purity after column chromatography (HPLC) > 96%.

## 2,6,10,14,18,22-Hexamethyl-hexacos-1,5,9,13,17,21,25-heptaene (n= 6) 74



<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  5.87 – 5.76 (m, 1H (25)), 5.17 – 5.10 (m, 5H (5,9,13,17, 21)), 5.02 (d,  $J$ = 17 Hz, m, 1H (22)), 4.94 (d,  $J$ = 13 Hz), m, 1H (26)), 4.70 (d,  $J$ = 13 Hz, m, 2H (1)), 2.13 – 2.00 (m, 24H (3,4,7,8,11,12,15,16,19,20,23,24)), 1.72 (s, 3H, 2-methyl), 1.69 (s, 15H, 6,10,14,18,22,-methyl).

<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  145.99, 138.81, 135.42, 135.38, 135.34, 134.92, 125.46, 125.26, 125.21, 125.02, 114.54, 109.94, 38.26, 32.48, 32.41, 32.37, 31.47, 26.58, 26.51, 26.28, 23.58, 23.50, 22.65. Due to overlapping peaks the number of <sup>13</sup>C peaks is lower than the number of inequivalent carbon atoms.

HR-MS: C<sub>32</sub>H<sub>52</sub> calc. 436.4069; obsd. 436.41079.

purity after column chromatography (HPLC) > 97%.

### 5.3.3 Ethenolysis of Tire Rubber Granulate 75/76

Ethenolysis reactions were carried out in a 250 ml Büchi miniclave steel reactor. For safety reasons the ethene cylinders were connected only prior to the reaction to adjust pressure in the reactor, then they were separated. A large reactor volume allows maintaining constant ethene pressure throughout the reaction. In contrast, in a small reactor the amount of ethene consumed in the ethenolysis reaction is not negligible relative to the reactor volume leading to pressure decrease during the reaction.

#### 5.3.3.1 General procedure for the ethenolysis of tire rubber (screening of reaction conditions)

Tire rubber granulate 75/76 was placed in a 250 mL Büchi miniclave and the respective amount of toluene (8 – 150 ml) was added with stirring. To this mixture was added the respective catalyst complex (0.0037 – 0.074 mmol/g<sub>tirerubber</sub>). The reactor was closed and degassed by three freeze-and-thaw cycles to replace all other gases by ethene. The ethene pressure in the reactor was adjusted to 7 bar and the reactor heated to the respective reaction temperature for the designated reaction time. After completion of the reaction the reactor was allowed to cool to rt and the reaction mixture was diluted with pentane (24-450 ml), centrifugated (10

minutes, 5000 rpm) or filtered over a short plug of silica using pentane or toluene as eluent. The solution was evaporated to obtain oligoisoprenes. The average size of oligoisoprenes was determined by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

### 5.3.3.2 Determination of the average size of oligoisoprenes obtained from ethenolysis of tire rubber

The average oligoisoprene-size was determined via  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy by comparing the resonance ratios of the internal olefinic protons ( $\delta = 5.1$  ppm) to the  $\beta$ -proton of the terminal  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ -group ( $\delta = 5.8$  ppm). In addition the resonance ratios of the internal methyl-protons ( $\delta = 1.68$  ppm) proportionally to the methyl group located  $\beta$  at the terminal olefin ( $\delta = 1.72$  ppm) were calculated. Typically both values were in accordance with each other. This is shown exemplarily in figure 1.

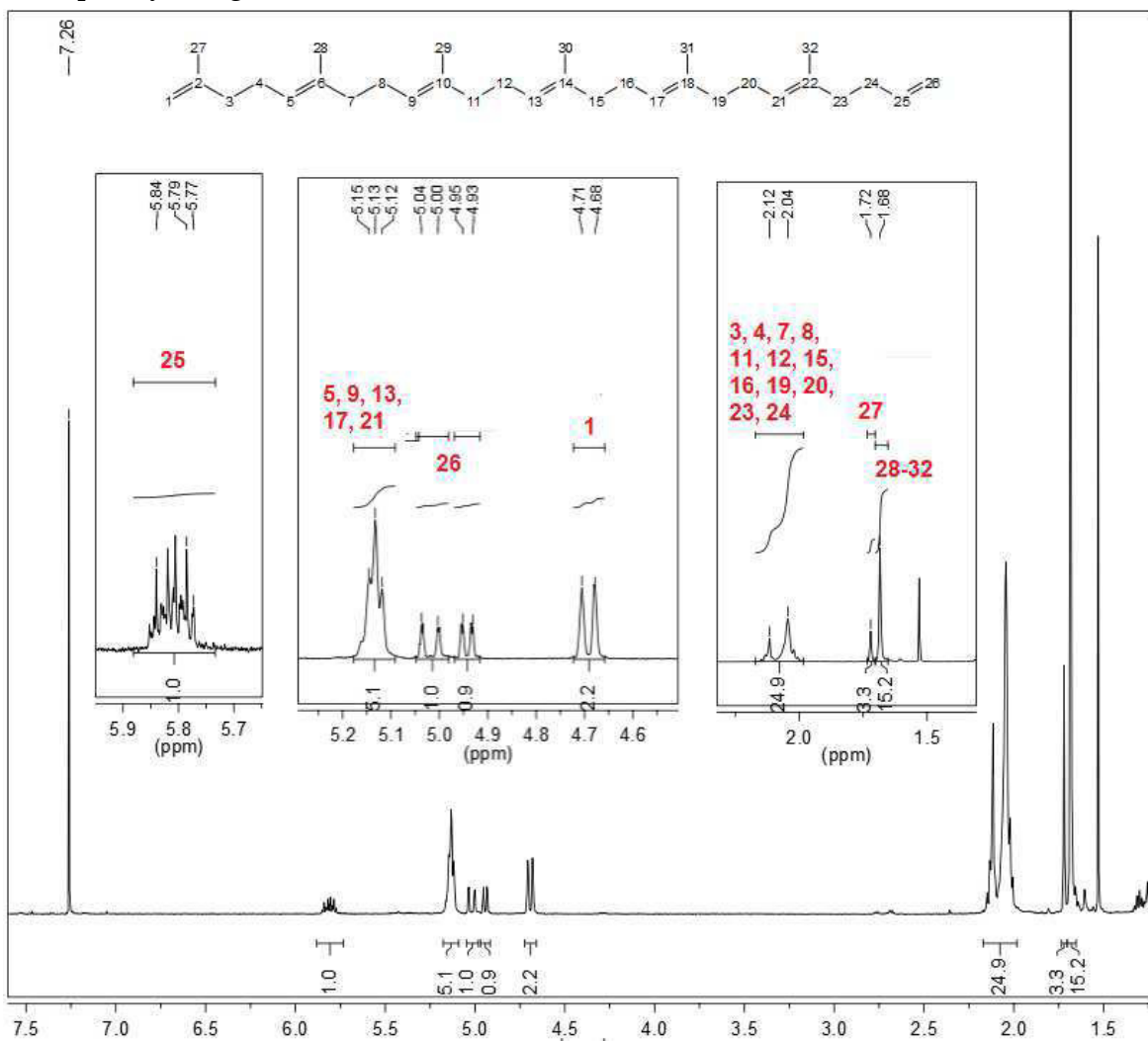


Abbildung 80:  $^1\text{H}$  NMR spectrum of oligoisoprene ( $n = 6$ ) 74.




### 5.3.3.3 Ethenolysis of tire rubber (Screening of reaction conditions)

#### 5.3.3.3.1 Variation of particle size

Experiment number	Particle size [mm]	Amount of oligoisoprenes [%]	Average size of oligoisoprenes
1	< 0.5	54	14.8
2	0.5 – 1.5	42	11.3
3	1.5 – 3	38	8.4

Reaction conditions: 0.5g of rubber granulate **75** or rubber powder **76**, 20 ml of toluene, 7 Bar ethene, 80°C, 24 h, catalyst loading: 0.015 mmol/g of complex **28 f**, isolation of products: centrifugation.

#### 5.3.3.3.2 Variation of catalyst

Experiment number	catalyst	Amount of oligoisoprenes [%]	Average size of oligoisoprenes
4	<b>28 f</b> 	36	12
5	<b>17</b> 	44	9.4
6	<b>77</b> 	44	8.4

Reaction conditions: 0.5 g rubber powder **76**, 8 ml of toluene, 7 Bar ethene, 80 °C, 68 h, catalyst loading: 0.029 mmol/g, isolation of products: filtration over short plug of silica.

---

#### 5.3.3.3.3 Variation of catalyst loading

Experiment number	Catalyst loading [mmol/g]	Amount of oligoisoprenes [%]	Average size of oligoisoprenes
11	0.074	54	7.8
12	0.037	52	9.6
13	0.015	54	14.8
14	0.0074	50	15.2
15	0.0037	30	21

Reaction conditions: 0.5 g of rubber powder **76**, 20 ml of toluene, catalyst **28 f**, 7 Bar ethene, 20 h, 80°C, isolation of products: centrifugation.

#### 5.3.3.3.4 Variation of reaction-temperature

Tabelle 22: Variation der Reaktionstemperatur in der Ethenolyse von Altreifenpuder.

Experiment number	catalyst	temperature [°C]	Amount of oligoisoprenes [%]	Average size of oligoisoprenes
7	<b>17</b>	80	48	13
8	<b>17</b>	100	47	18.5
9	<b>17</b>	120	45	14.8
10	<b>28 f</b>	120	42	18

Reaction conditions: 6 g rubber powder **76**, catalyst-loading: 0.0074 mmol/g, 150 ml of toluene, 7 Bar ethene, 20 h, isolation of products: filtration over short plug of silica.

### 5.3.3.3.5 Variation of state of cure

Experiment number	Sulfur content of rubber [phr]	Amount of oligoisoprenes [%]	Average size of oligoisoprenes	appearance
18	1.5	22	10	Yellow oil
19	3	22	12	Black slurry

Reaction conditions: 0.5 g of rubber powder **76**, 8 ml of toluene, 7 Bar ethene, 80 °C, 62 h, catalyst-loading: 0.029 mmol/g, cat. **28 f**, isolation of products: filtration over short plug of silica.

### 5.3.3.3.6 Comparison of 3 different work-up-procedures

6g of tire rubber powder **76** (0 – 0.5 mm) were treated by the general reaction procedure. After completion of the reaction the reactor was allowed to cool to rt and the reaction mixture was divided into three equal dues. The reaction mixture was diluted with pentane (ternary amount of the used solvent), centrifugated (10 minutes, 5000 rpm; experiment 17) or filtered over a short plug of silica using toluene (experiment 18) or cyclohexane (experiment 19) as eluent. The solution was evaporated to obtain oligoisoprenes.

experiment number	work-up-procedure	amount of oligoisoprenes [mg]	average size of oligoisoprenes
20	centrifugation	944	18.7
21	silica-plug toluene	865	16
22	silica-plug cyclohexane	847	14.5

reaction conditions: 6 g of rubber granulate, 150 ml of toluene, 7 bar ethene, 80°C, 20 h, catalyst loading: 0.0074 mmol/g, catalyst **17**.

### 5.3.3.3.7 Variation of reaction-time

experiment number	reaction-time [h]	catalyst-loading [mmol / g]	amount of oligoisoprenes [mg]	average size of oligoisoprenes
16	4	0.0074	43	17
17	7	0.0074	43	16

Reaction conditions: 1 g of rubber powder **76**, 16 ml of toluene, 7 Bar ethene, 80 °C, cat. **17**, isolation of products: centrifugation.

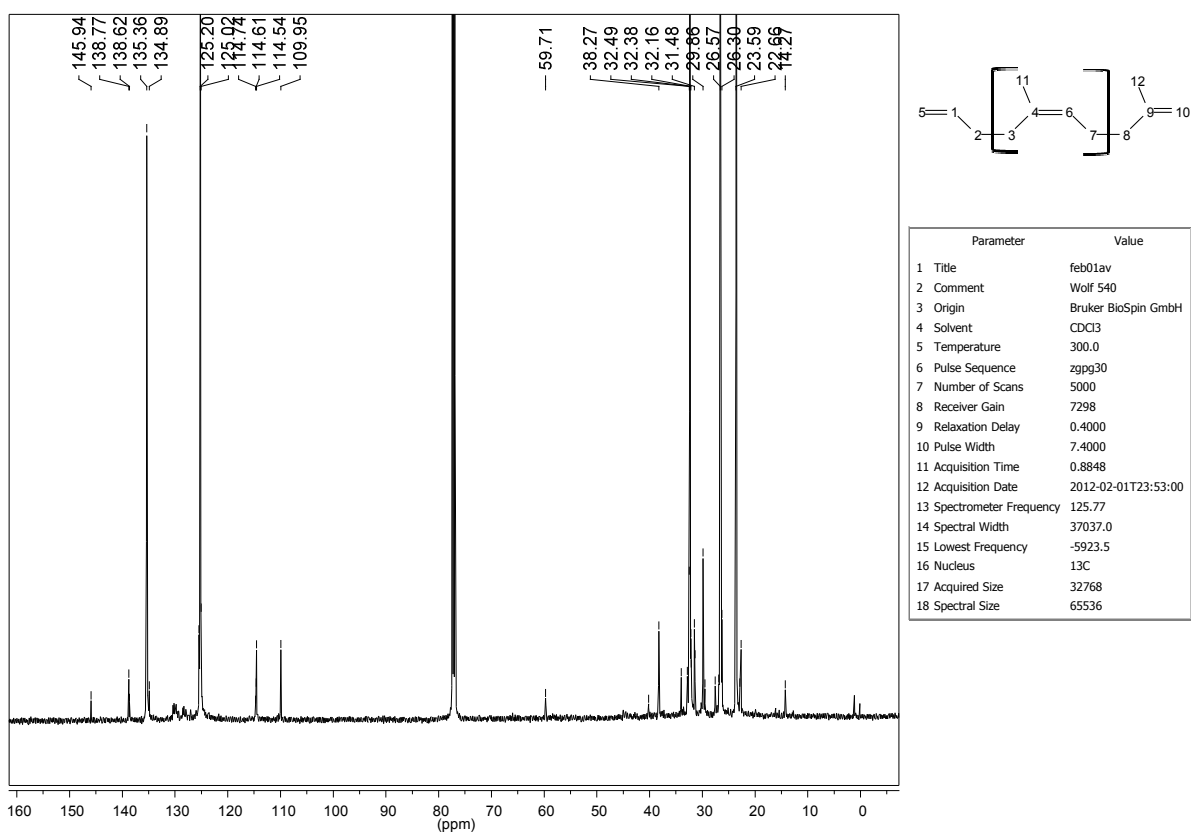
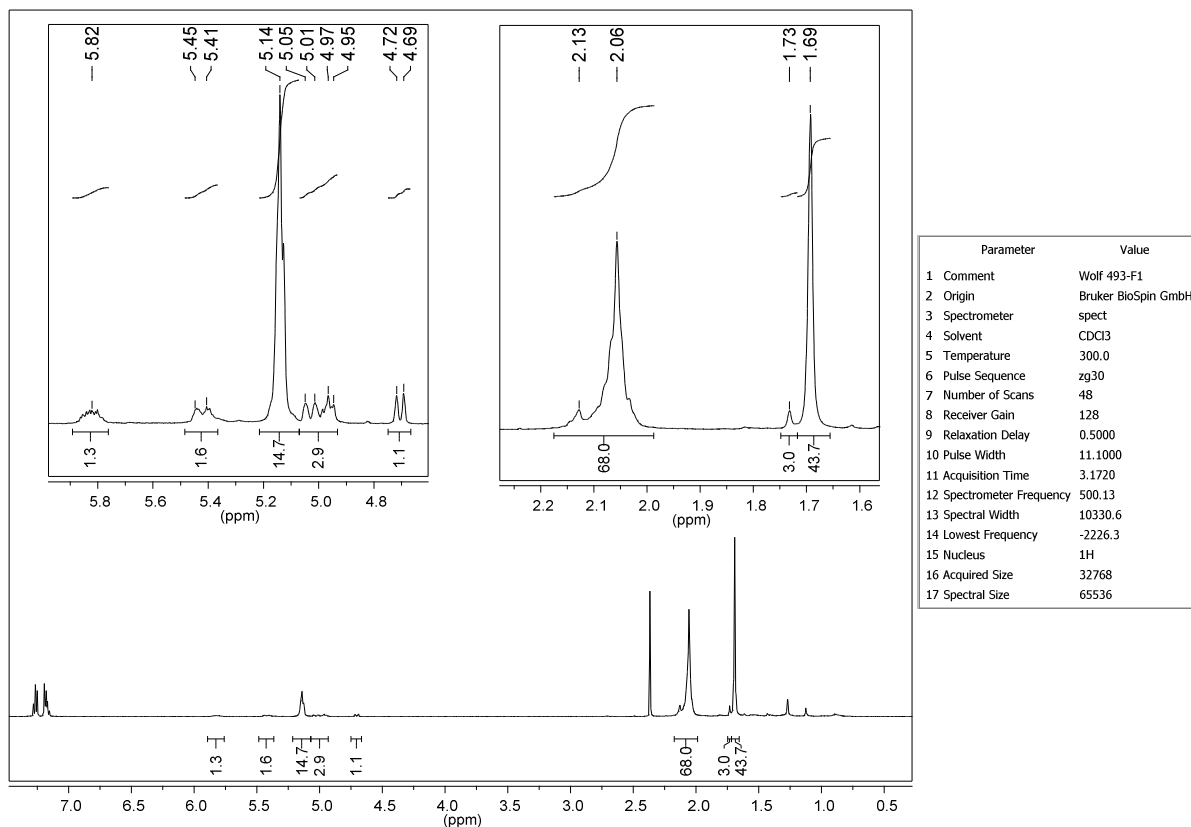
### 5.3.3.4 Optimized two-step ethenolysis of tire rubber granulate (0 – 0.5 mm) using catalyst **28 f**

#### First ethenolysis-step of tire rubber:

4g of rubber granulate **76** was placed in a 250 mL Büchi miniclave and 100 ml of toluene were added with stirring. To this mixture was added catalyst complex **28 f** (0.015 mmol/g<sub>tirerubber</sub>). The reactor was closed and degassed by three freeze-and-thaw cycles to replace all other gases by ethene. The ethene pressure in the reactor was adjusted to 7 bar and the reactor heated to 80°C for 42 hours. After completion of the reaction the reactor was allowed to cool to rt and the reaction mixture was filtrated over a short plug of silica using pentane as eluent. The solution was evaporated to obtain oligoisoprenes. The average size of oligoisoprenes was determined by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy.

Yield: 1.8 g of oligoisoprenes, average size = 15.7.





## Second ethenolysis-step of tire rubber:

1.8 g of ethenolysis product was placed in a 250 mL Büchi miniclave and 50 ml of toluene were added with stirring. To this mixture was added catalyst complex **28 f** (0.03 mmol/g<sub>tirerubber</sub>). The reactor was closed and degassed by three freeze-and-thaw cycles to replace all other gases by ethene. The ethene pressure in the reactor was adjusted to 7 bar and the reactor heated to 80°C for 42 hours. After completion of the reaction the reactor was allowed to cool to rt and the reaction mixture was filtrated over a short plug of silica using pentane as eluent. The solution was evaporated to obtain oligoisoprenes. The average size of oligoisoprenes was determined by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy.

Yield: 1.8 g of oligoisoprenes, average size = 6.3.

### Example for the second ethenolysis-step of tire rubber:

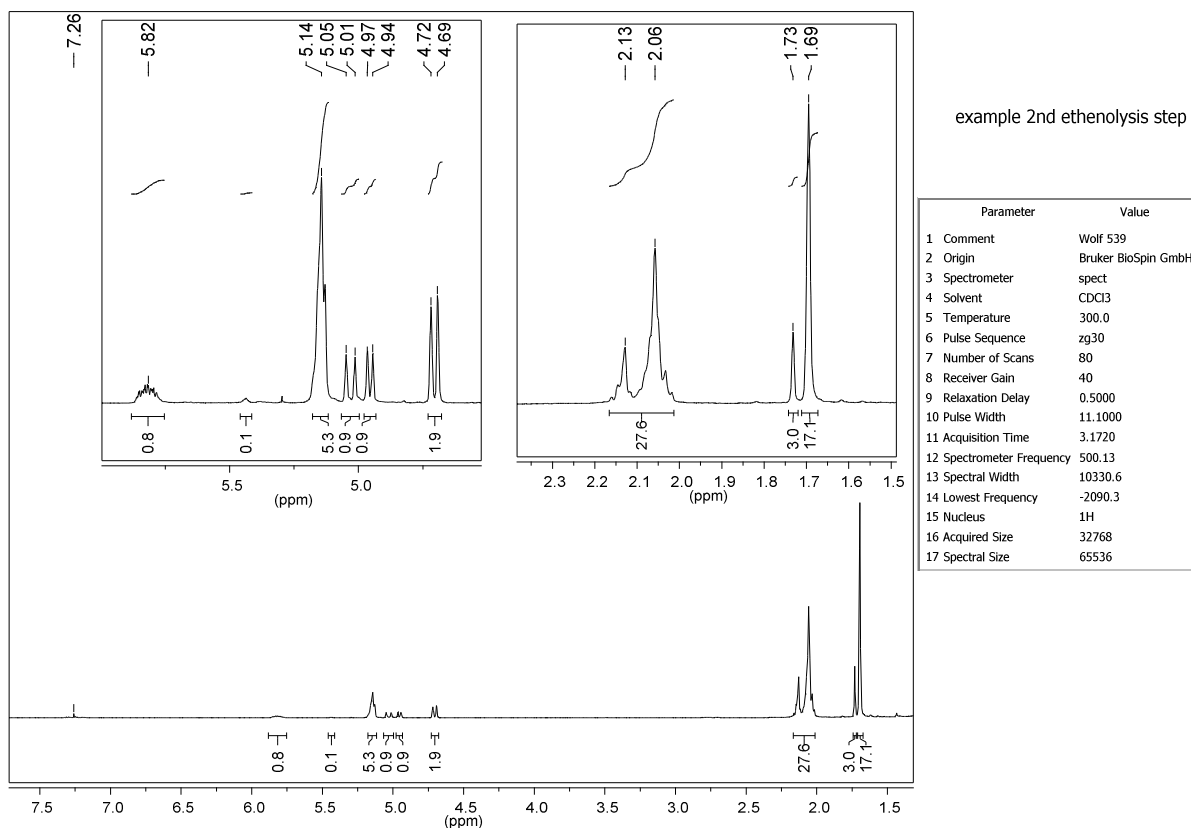


Abbildung 83: <sup>1</sup>H NMR spectrum of oligoisoprene-mixture obtained from 2 ethenolysis steps.

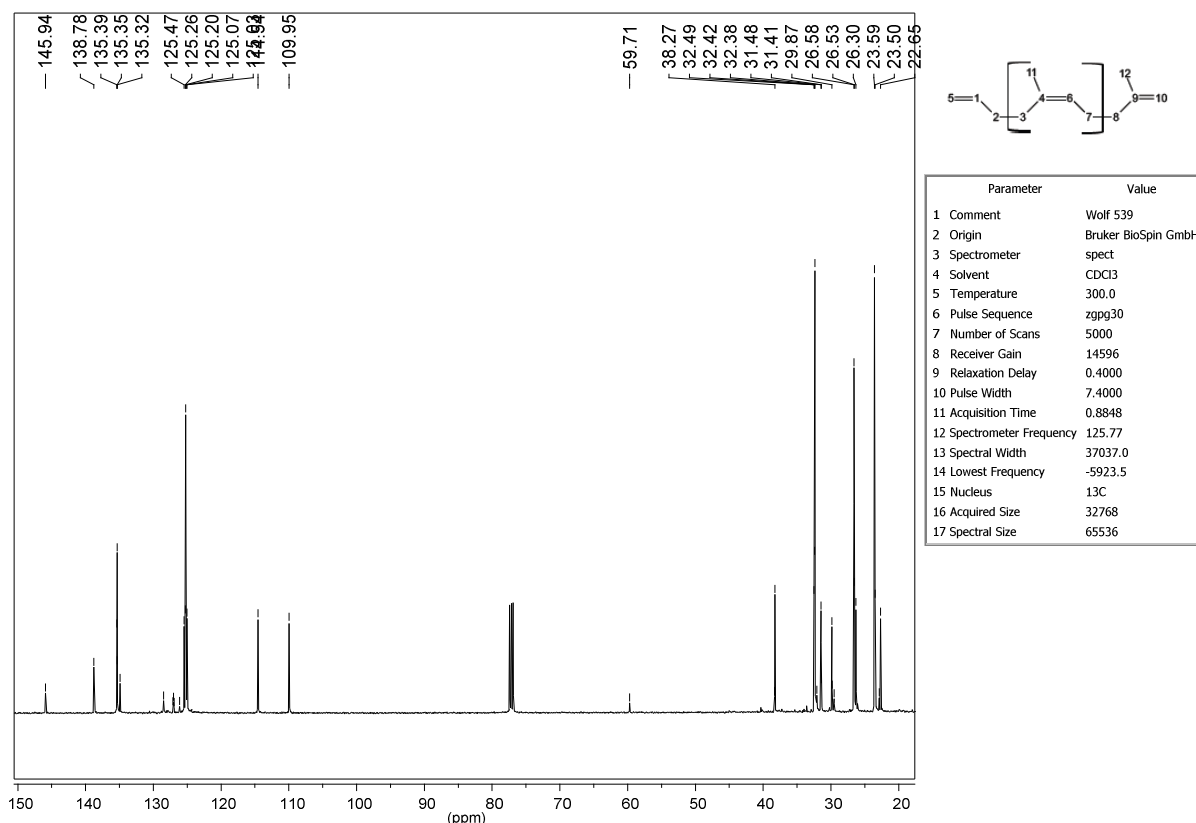


Abbildung 84:  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of oligoisoprene-mixture obtained from 2 ethenolysis steps.

### 5.3.3.5 Optimized two-step ethenolysis of tire rubber granulate (0 – 0.5 mm) using catalyst 17

#### First ethenolysis-step of tire rubber:

1g of rubber granulate was placed in a 250 mL Büchi miniclave and 16 ml of toluene were added with stirring. To this mixture was added catalyst complex **17** (0.0074 mmol/g<sub>tirerubber</sub>). The reactor was closed and degassed by three freeze-and-thaw cycles to replace all other gases by ethene. The ethene pressure in the reactor was adjusted to 7 bar and the reactor heated to 80°C for 4 hours. After completion of the reaction the reactor was allowed to cool to rt and the reaction mixture was diluted with pentane (ternary amount of of the used solvent) and centrifugated (10 minutes, 5000 rpm) The solution was evaporated to obtain oligoisoprenes. The average size of oligoisoprenes was determined by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

Yield: 426 mg of oligoisoprenes, average size = 16.6.

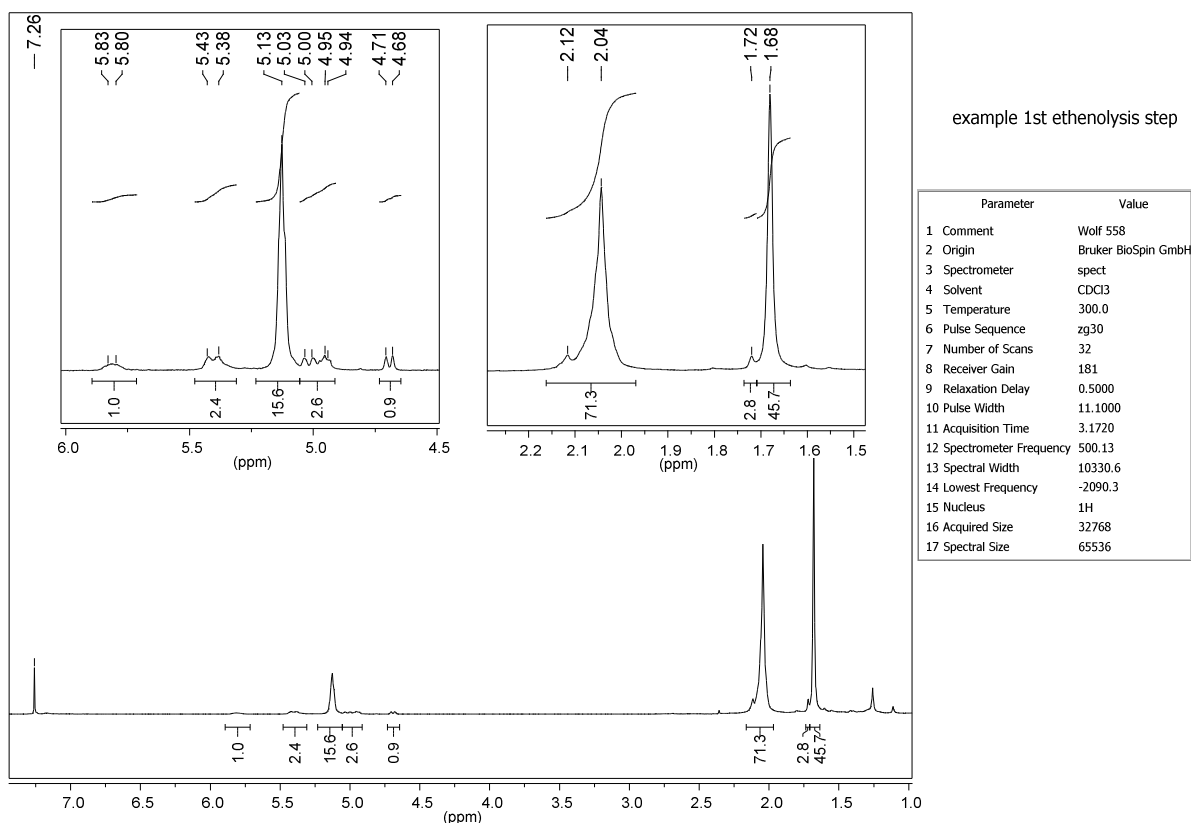


Abbildung 85:  $^1\text{H}$  NMR spectrum of oligoisoprene-mixture obtained from 1 ethenolysis step.

### Second ethenolysis-step of tire rubber:

0.4 g of ethenolysis product was placed in a 250 mL Büchi miniclave and 8 ml of toluene were added with stirring. To this mixture was added catalyst complex **17** (0.0148 mmol/g<sub>tirerubber</sub>). The reactor was closed and degassed by three freeze-and-thaw cycles to replace all other gases by ethene. The ethene pressure in the reactor was adjusted to 7 bar and the reactor heated to 80°C for 4 hours. After completion of the reaction the reactor was allowed to cool to rt and the reaction mixture was diluted with pentane (ternary amount of of the used solvent) and centrifugated (10 minutes, 5000 rpm) The solution was evaporated to obtain oligoisoprenes. The average size of oligoisoprenes was determined by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

Yield: 0.4 g of oligoisoprenes, average size = 9.9.

## Example for the second ethenolysis-step of tire rubber:

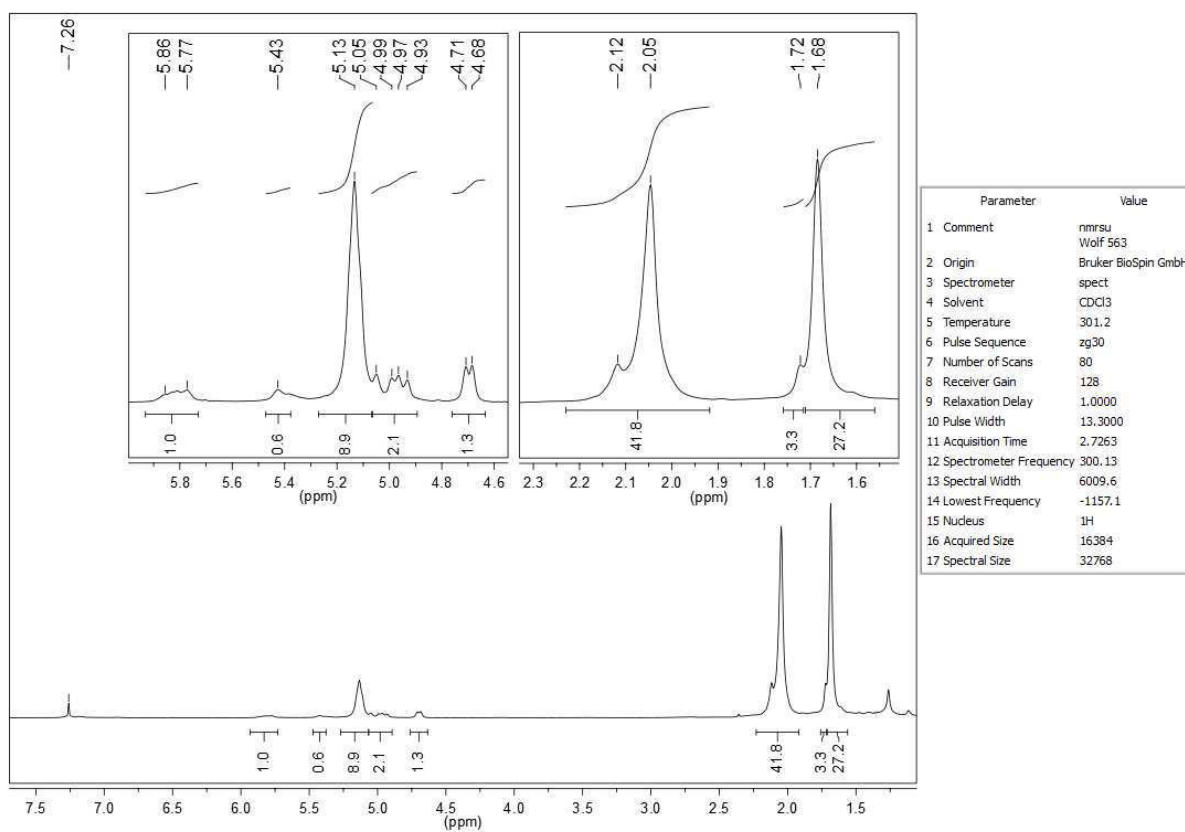


Abbildung 86:  $^1\text{H}$  NMR spectrum of oligoisoprene-mixture obtained from 2 ethenolysis steps.

---

## 5.4 Polymerisation of the products of the ethenolysis of Tire Rubber Granulate

### 5.4.1 ADMET-reactions

Depolymerized rubber powder (100 mg, 1.47 mmol of isoprene, average size of oligoisoprenes: 18.3) was placed in a dry schlenk flask and dry xylene (14.7 ml) was added with stirring. The reaction mixture was degassed by three freeze-and-thaw cycles. Catalyst **17** (9.2 mg, 1 mol%) was added and the reaction mixture was stirred at 60°C for 5 hours under vacuum (80 mbar). After completion of the reaction the solvent was evaporated. The average size of oligoisoprenes was determined by GPC.

### 5.4.2 Ziegler-Natta-Polymerisations

Polymerisation according to modified literature procedure.<sup>138</sup> Depolymerized rubber powder (200 mg, average size of oligoisoprenes: 6, 0.458 mmol) was placed in a dry schlenk flask and dry toluene (9.2 ml) was added with stirring. The reaction mixture was degassed by three freeze-and-thaw cycles. A toluene stock solution of Catalyst **78** (0.0154 mg, 0.0056 mol%) and Methylalumoxane (27.8  $\mu$ l of a solution containing 10% active material, 1135 eq.), was added and the reaction mixture was stirred at 70°C for 30 minutes. The reaction mixture was conducted with ethene during the reaction. The reaction was quenched by adding methanol. After completion of the reaction the solvent was evaporated *in vacuo* and the residue was washed with methanol to obtain the formed polymer.

---

## 6 Literaturverzeichnis

1. *Transition Metals for Organic Synthesis*, Wiley VCH, Weinheim, 2004.
2. R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 3760-3765.
3. R. R. Schrock, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 3748-3759.
4. Y. Chauvin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 3741-3747.
5. H. E. Blackwell, D. J. O'Leary, A. K. Chatterjee, R. A. Washenfelder, D. A. Bussmann and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 58-71.
6. S. J. Connon and S. Blechert, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 1900-1923.
7. *Moderne Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, 2003.
8. S. J. Meek, R. V. O'Brien, J. Llaveria, R. R. Schrock and A. H. Hoveyda, *Nature*, 2011, **471**, 461-466.
9. P. P. Company, *Hydrocarbon Process*, 1967, **46**, 232.
10. E. R. Freitas and C. R. Gum, *Chem. Eng. Prog.*, 1979, **75**, 73-76.
11. A. Fuerstner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 3012-3043.
12. A. Gradillas and J. Perez-Castells, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 6086-6101.
13. S. J. Malcolmson, S. J. Meek, E. S. Sattely, R. R. Schrock and A. H. Hoveyda, *Nature*, 2008, **456**, 933-937.
14. M. Yu, C. Wang, A. F. Kyle, P. Jakubec, D. J. Dixon, R. R. Schrock and A. H. Hoveyda, *Nature*, 2011, **479**, 88-93.
15. K. C. Nicolaou, P. G. Bulger and D. Sarlah, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 4490-4527.
16. J. C. Conrad, M. D. Eelman, S. J. A. Duarte, S. Monfette, H. H. Parnas, J. L. Snelgrove and D. E. Fogg, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 1024-1025.
17. S. Monfette and D. E. Fogg, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3783-3816.
18. J. C. Mol, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, **213**, 39-45.
19. R. R. Schrock, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, **213**, 21-30.
20. R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman, C. J. Schaverien, J. C. Dewan and A. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 1423-1435.
21. J. S. Murdzek and R. R. Schrock, *Organometallics*, 1987, **6**, 1373-1374.
22. M. M. Flook, A. J. Jiang, R. R. Schrock, P. Muller and A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 7962-7963.
23. S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs and J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 3974-3975.
24. P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller and R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 2039-2041.
25. R. Dorta, R. A. Kelly and S. P. Nolan, *Adv. Synth. Catal.*, 2004, **346**, 917-920.
26. E. L. Dias, S. T. Nguyen and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 3887-3897.

- 
27. J. A. Tallarico, P. J. Bonitatebus, Jr. and M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 7157-7158.
  28. K. Öfele, *J. Organomet. Chem.*, 1968, **12**, P42-P43.
  29. H. W. Wanzlick and H. J. Schönherr, *Angew. Chem.*, 1968, **80**, 154-154.
  30. A. J. Arduengo, R. L. Harlow and M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 361-363.
  31. R. A. Kelly Iii, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo and S. P. Nolan, *Organometallics*, 2007, **27**, 202-210.
  32. M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee and R. H. Grubbs, *Org. Lett.*, 1999, **1**, 953-956.
  33. J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan and J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 2674-2678.
  34. M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan and R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 2247-2250.
  35. L. Jafarpour, H.-J. Schanz, E. D. Stevens and S. P. Nolan, *Organometallics*, 1999, **18**, 5416-5419.
  36. F. Boeda, X. Bantreil, H. Clavier and S. P. Nolan, *Adv. Synth. Catal.*, 2008, **350**, 2959-2966.
  37. H. Clavier, C. s. A. Urbina-Blanco and S. P. Nolan, *Organometallics*, 2009, **28**, 2848-2854.
  38. F. Boeda, H. Clavier and S. P. Nolan, *Chem. Comm.*, 2008, 2726-2740.
  39. S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray and A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 8168-8179.
  40. J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, Jr. and A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 791-799.
  41. S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray and A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 8168-8179.
  42. S. Gessler, S. Randl and S. Blechert, *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 9973-9976.
  43. M. S. Sanford, J. A. Love and R. H. Grubbs, *Organometallics*, 2001, **20**, 5314-5318.
  44. T. Ritter, A. Hejl, A. G. Wenzel, T. W. Funk and R. H. Grubbs, *Organometallics*, 2006, **25**, 5740-5745.
  45. H. Clavier, J. L. Petersen and S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 5444-5447.
  46. C. A. Urbina-Blanco, S. Manzini, J. P. Gomes, A. Doppiu and S. P. Nolan, *Chem. Comm.*, 2011, **47**, 5022-5024.
  47. T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler and W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, **37**, 2490-2493.
  48. J. Louie and R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 247-249.
  49. N. Ledoux, A. Linden, B. Allaert, H. V. Mierde and F. Verpoort, *Adv. Synth. Catal.*, 2007, **349**, 1692-1700.
  50. C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, 1977, **77**, 313-348.
-



- 
51. W. Strohmeier and F.-J. Müller, *Chem. Ber.*, 1967, **100**, 2812-2821.
  52. R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff and S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 2485-2495.
  53. T. Vorfalt, S. Leuthäuser and H. Plenio, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 5191-5194.
  54. A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller and R. H. Crabtree, *Organometallics*, 2003, **22**, 1663-1667.
  55. I. C. Stewart, T. Ung, A. A. Pletnev, J. M. Berlin, R. H. Grubbs and Y. Schrodi, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 1589-1592.
  56. J. M. Berlin, K. Campbell, T. Ritter, T. W. Funk, A. Chlenov and R. H. Grubbs, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 1339-1342.
  57. M. Bieniek, A. Michrowska, D. L. Usanov and K. Grela, *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**, 806-818.
  58. A. Fürstner, O. R. Thiel, L. Ackermann, H.-J. Schanz and S. P. Nolan, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 2204-2207.
  59. D. M. Khramov, V. M. Lynch and C. W. Bielawski, *Organometallics*, 2007, **26**, 6042-6049.
  60. V. Sashuk, L. H. Peeck and H. Plenio, *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 3983-3993.
  61. L. H. Peeck and H. Plenio, *Organometallics*, 2010, **29**, 2761-2766.
  62. N. Calderon, H. Y. Chen and K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.*, 1967, 3327-3329.
  63. N. Calderon, *Acc. Chem. Res.*, 1972, **5**, 127-132.
  64. J. L. Herisson and Y. Chauvin, *Makromol. Chem.*, 1971, **141**, 161-176.
  65. P. E. Romero and W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 1698-1704.
  66. M. S. Sanford, M. Ulman and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 749-750.
  67. B. F. Straub, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 5974-5978.
  68. M. S. Sanford, J. A. Love and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 6543-6554.
  69. T. Vorfalt, K.-J. Wannowius and H. Plenio, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 5533-5536.
  70. V. Thiel, M. Hendann, K.-J. Wannowius and H. Plenio, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011.
  71. M. Knaup, in *Kölner Forschungen zur Wirtschafts- und Sozialgeographie* Wirtschafts- und Sozialgeographisches Institut der Universität Köln, Köln, 2002.
  72. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, 2012, Basisinfo Nachwachsende Rohstoffe, [www.nachwachsenderohstoffe.de](http://www.nachwachsenderohstoffe.de)
  73. Rettet den Regenwald Regenwaldreport 03/2009, Rettet den Regenwald e.V., <http://www.regenwald.org/regenwaldreport/2009/289/brasiliens-bittersusse-ethanoltraume>.
  74. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., 2012, Basisinfo Nachwachsende Rohstoffe [www.fnr.de](http://www.fnr.de).

- 
75. A. Raschka and M. Carus, Stoffliche Basisdaten für Deutschland, Europa und die Welt, [www.bio-based.eu](http://www.bio-based.eu).
  76. E. Breitmaier, *Terpene*, Teubner, Stuttgart, 1999.
  77. L. Ruzicka, *Proc. Chem. Soc.*, 1959, 341-376.
  78. S. M.-B. J. Penuelas, *Trends Plant Sci.*, 2005, **10**, 166.
  79. M. Christmann, *Angew. Chem.*, 2010, **122**, 9775-9781.
  80. L. Ruzicka, *Angew. Chem.*, 1938, **51**, 5-11.
  81. F. Rochussen, *Angew. Chem.*, 1904, **17**, 140-146.
  82. J. L. Simonsen and L. N. Owen, The terpenes. Vol. 1, The simpler acyclic and monocyclic terpenes and their derivatives, University Press, Cambridge, 1947.
  83. K.-G. Fahlbusch, F.-J. Hammerschmidt, J. Panten, W. Pickenhagen, D. Schatkowski, K. Bauer, D. Garbe and H. Surburg, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2000.
  84. W. Gärtner, *Angew. Chem.*, 2001, **113**, 3065-3069.
  85. M. Murakoshi, H. Nishino, H. Tokuda, A. Iwashima, J. Okuzumi, H. Kitano and R. Iwasaki, *Int. J. Cancer*, 1992, **52**, 950-952.
  86. G. Ourisson, *Pure Appl. Chem.*, 1989, **61**, 345.
  87. O. Isler, *Angew. Chem.*, 1956, **68**, 547-553.
  88. F. Röthemeyer, *Kautschuk Technologie*, Hanser Verlag, München, 2006.
  89. M. B. Rodgers, D. S. Tracey and W. H. Waddelt, *Rubber World*, 2005, **232**, 32.
  90. C. Kippenberger, *Angew. Chem.*, 1911, **24**, 2099-2102.
  91. EU-based production and exploitation of alternative rubber and latex sources, 2012, [www.eu-pearls.eu](http://www.eu-pearls.eu).
  92. D. Hosler, S. L. Burkett and M. J. Tarkanian, *Science*, 1999, **284**, 1988.
  93. W. Scheele, *Angew. Chem.*, 1966, **78**, 828-828.
  94. F. Röthemeyer, *Kautschuk Technologie*, 2. Auflage, Hanser Verlag, München, 2006.
  95. M. B. Rodgers, D. S. Tracey and W. H. Waddelt, *Rubber World*, 2005, 32-38.
  96. M. B. Rodgers, D. S. Tracey and W. H. Waddelt, *Rubber World*, 2005, 41-48.
  97. L. Vayssee, F. Bonfils, P. Thaler and J. Sainte-Beuve, *Green Chem.*, 2009, **4**, 339-367.
  98. T. G. H. Kloppenburg, M. Mezger, C. Wrana, *Chiu Z*, 2009, **43**, 392.
  99. E. Konrad, *Angew. Chem.*, 1936, **49**, 799-801.
  100. R. Malacea, C. Fischmeister, C. Bruneau, J.-L. Dubois, J.-L. Couturier and P. H. Dixneuf, *Green Chem.*, 2009, **11**, 152-155.
  101. Y.-M. Choo, K.-E. Ooi, I.-H. Ooi and D. Tan, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1996, **73**, 333-336.
  102. Y. Tanabe, A. Makita, S. Funakoshi, R. Hamasaki and T. Kawakusu, *Adv. Synth. Catal.*, 2002, **344**, 507-510.
  103. J. Tsuji and S. Hashiguchi, *Tetrahedron Lett.*, 1980, **21**, 2955-2958.
-

- 
104. J. C. Mol, *Green Chem.*, 2002, **4**, 5-13.
  105. F. B. S. Warwel, C. Demes, M. Kunz, M. R. G. Klaas, *Chemosphere*, 2001, **43**, 39.
  106. A. Corma, S. Iborra and A. Velty, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2411-2502.
  107. R. L. Pederson, I. M. Fellows, T. A. Ung, H. Ishihara and S. P. Hajela, *Adv. Synth. Catal.*, 2002, **344**, 728-735.
  108. G. D. Yadav and N. S. Doshi, *Green Chem.*, 2002, **4**, 528-540.
  109. P. B. van Dam, M. C. Mittelmeijer and C. Boelhouwer, *Chem. Comm.*, 1972, 1221-1222.
  110. E. Verkuijlen, F. Kapteijn, J. C. Mol and C. Boelhouwer, *Chem. Comm.*, 1977, 198-199.
  111. E. Verkuijlen, F. Kapteijn, J. C. Mol and C. Boelhouwer, *Chem. Comm.*, 1977, 198-199.
  112. M. B. Dinger and J. C. Mol, *Adv. Synth. Catal.*, 2002, **344**, 671-677.
  113. R. M. Thomas, B. K. Keitz, T. M. Champagne and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 7490-7496.
  114. P. Schwab, R. H. Grubbs and J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 100-110.
  115. W. Zhang, C. Bai, X. Lu and R. He, *J. Organomet. Chem.*, 2007, **692**, 3563-3567.
  116. W.-Z. Zhang, R. He and R. Zhang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, **2007**, 5345-5352.
  117. C. G. Overberger and J.-P. Anselme, *J. Org. Chem.*, 1963, **28**, 592-593.
  118. C. Hansch, A. Leo and R. W. Taft, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 165-195.
  119. J. Heinze, *Angew. Chem.*, 1984, **96**, 823-840.
  120. S. Leuthäuser, D. Schwarz and H. Plenio, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 7195-7203.
  121. M. Süßner and H. Plenio, *Chem. Comm.*, 2005, 5417-5419.
  122. C. K. Chung and R. H. Grubbs, *Org. Lett.*, 2008, **10**, 2693-2696.
  123. I. C. Stewart, C. J. Douglas and R. H. Grubbs, *Org. Lett.*, 2008, **10**, 441-444.
  124. K. M. Kuhn, J.-B. Bourg, C. K. Chung, S. C. Virgil and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 5313-5320.
  125. J. O. Metzger and M. A. R. Meier, *Eur. J. Lipid Sc. Techn.*, 2008, **110**, 787-787.
  126. M. A. R. Meier, *Macromol. Chem. Phys.*, 2009, **210**, 1073-1079.
  127. B. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.*, 2004, **2004**, 1865-1880.
  128. H. M. Nor and J. R. Ebdon, *Prog. Polym. Sci.*, 1998, **23**, 143-177.
  129. J. C. Brosse, I. Campistron, D. Derouet, A. El Hamdaoui, S. Houdayer, D. Reyx and S. Ritoit-Gillier, *J. App. Polym. Sc.*, 2000, **78**, 1461-1477.
  130. A. Saetung, A. Rungvichaniwat, I. Campistron, P. Klinpituksa, A. Laguerre, P. Phinyocheep and J.-F. Pilard, *J. Appl. Polym. Sc.*, 2010, **117**, 1279-1289.
  131. [http://www.continental-reifen.de/generator/www/de/de/continental/reifen/allgemein/downloadbereich/download/reifengrundlagen\\_de.pdf](http://www.continental-reifen.de/generator/www/de/de/continental/reifen/allgemein/downloadbereich/download/reifengrundlagen_de.pdf), Continental AG, 2012.

- 
132. [http://pyreco.com/ETRMA\\_2011\\_Scrap\\_Tyre\\_Report.pdf](http://pyreco.com/ETRMA_2011_Scrap_Tyre_Report.pdf).
  133. End of life tyres - A valuable resource with growing potential, 2011. European Tyre and Rubber Manufacturers Association, [www.etrma.org](http://www.etrma.org).
  134. Technology Evaluation and Economic Analysis of Waste Tire Pyrolysis, Gasification, and Liquefaction  
[www.calrecycle.ca.gov/publications/Tires/62006004.pdf](http://www.calrecycle.ca.gov/publications/Tires/62006004.pdf), 2012.
  135. G. Natta, *Angew. Chem.*, 1964, **76**, 553-566.
  136. K. Ziegler, *Angew. Chem.*, 1964, **76**, 545-553.
  137. M. D. Lechner, K. Gehrke and E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, Boston, 2010.
  138. M. Wannaborworn, P. Praserttham and B. Jongsomjit, *Molecules*, 2011, **16**, 373.

# 7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Grundprinzip der Olefinmetathese.....	1
Abbildung 2: Wichtige Varianten der Olefinmetathese. <sup>7</sup> .....	2
Abbildung 3: Wolfram- und Molybdän-Komplexe nach Schrock.....	4
Abbildung 4 : Synthese des ersten Ruthenium-Alkyliden-Komplexes nach Grubbs.....	5
Abbildung 5: Synthese des Grubbs-Komplexes erster Generation. ....	5
Abbildung 6: Synthese von $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(\text{Ind})]$ <b>13</b> nach Nolan. ....	6
Abbildung 7: $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{PCy}_3)(\text{Ind})]$ -Komplexe. ....	8
Abbildung 8: Grubbs-Komplexe dritter Generation.....	9
Abbildung 9: Symmetrische bis-NHC-Komplexe nach Hermann (1999).....	10
Abbildung 10: Substitution eines Liganden eines symmetrischen.....	11
Abbildung 11: Diene als Substrate für die RCM-Reaktion. ....	13
Abbildung 12: NHC-Austauschexperimente von Komplex <b>25</b> gegen Pyridin. ....	13
Abbildung 13: Beispiele für $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexe. ....	14
Abbildung 14: Synthese der $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexe <b>27</b> nach Plenio. ....	15
Abbildung 15: Synthese der $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{Ind})]$ -Komplexe <b>28</b> nach Plenio.....	15
Abbildung 16: $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{Ind})]$ -Komplexe <b>28 a-g</b> .....	17
Abbildung 17: Olefinmetathese von 2-Penten nach Calderon.....	18
Abbildung 18: Mechanismus der Olefinmetathese nach Chauvin.....	18
Abbildung 19: Assoziativer und dissoziativer Mechanismus der Olefinmetathese nach Grubbs.....	19
Abbildung 20 : Untersuchungen zum Release-Return-Mechanismus.....	21
Abbildung 21: Grubbs-Hoveyda-Komplexe mit sterisch sowie elektronisch.....	21
Abbildung 22: Substrate für die Initiierung elektronisch sowie sterisch variierter .....	22
Abbildung 23: Überblick über die stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe in.....	25
Abbildung 24: Überblick über die stoffliche Verwendung von Holz in Deutschland 2008. <sup>74</sup> .....	26
Abbildung 25: Synthese von Biodiesel aus Pflanzenölen am Beispiel von.....	27
Abbildung 26: Biogenetische Isoprenregel.....	29
Abbildung 27: Wichtige Vertreter der Terpene: Limonen <b>38</b> , Citronellol <b>39</b> , Pinan <b>40</b> und Caryophyllan <b>41</b> .....	30
Abbildung 28: Darstellung der kationische Vorstufe für tetracyclische Triterpene aus.....	31
Abbildung 29: Schematische Darstellung der Vulkanisation von Polyisopren. ....	33
Abbildung 30: Wichtige Vertreter von Synthesekautschuk: Methylkautschuk <b>48</b> , Styrol-Butadien-Kautschuk <b>49</b> , trans-Neopren <b>50</b> und NBR <b>51</b> .....	34
Abbildung 31: Darstellung diverser Produkte auf Basis der Produkte der Selbstmetathese von Fettsäuremethylestern. <sup>106</sup> .....	35
Abbildung 32: Kreuzmetathese von Fettsäuremethylestern zur Darstellung von Grundbausteinen für die Darstellung von Produkten auf nachwachsender Rohstoffbasis. <sup>106</sup> .....	36
Abbildung 33: Produkte der Ethenolyse sowie Selbstmetathese von Ölsäuremethylester <b>54</b> . ....	37
Abbildung 34: Kreuzmetathese-Reaktionen während der Ethenolyse-Reaktion. ....	38
Abbildung 35: Syntheseroute zur Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexen <b>27</b> . ....	40
Abbildung 36: Vereinfachte Route zur Darstellung von.....	41
Abbildung 37: Produkte der Ethenolyse von Naturkautschuk <b>46</b> . ....	42
Abbildung 38: Schematische Darstellung der Ethenolyse von vulkanisiertem Naturkautschuk. ....	43
Abbildung 39: Herkömmliche Synthese von Grubbs-Komplexen dritter Generation.....	44
Abbildung 40: Darstellung von $[\text{Ag}(\text{NHC}_{\text{ewg}})]$ Komplexen.....	45
Abbildung 41: Darstellung eines $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexes <b>27</b> aus dem entsprechenden Grubbs III Komplex <b>26</b> . ....	45
Abbildung 42: Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{PPh}_3)(\text{CHPh})]$ <b>60</b> aus dem Grubbs Komplex dritter Generation <b>26</b> .....	46
Abbildung 43: Synthese von $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{PPh}_3)(\text{CHPh})]$ <b>60</b> nach Ren He. ....	46
Abbildung 44: Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CHPh})]$ <b>10</b> aus $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ <b>4</b> und.....	47
Abbildung 45: Darstellung der $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexe <b>27 a, e, g, h</b> und <b>56 a-f</b> . ....	47
Abbildung 46: Cyclovoltammogramm von Komplex <b>56 a</b> . ....	49

Abbildung 47: Umsatz-Zeit-Kurven der Umsetzung von Substrat <b>62</b> mit Komplexen <b>56 b, c, e</b> .....	51
Abbildung 48: Austausch des $\text{NHC}_{\text{ewg}}$ -Liganden eines.....	54
Abbildung 49: Umwandlung des $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexes <b>56 d</b> in Komplex <b>63</b> , beobachtet mittels $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie.....	55
Abbildung 50: Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten $k_{\text{obs}}$ für den $\text{NHC}_{\text{ewg}}$ -Pyridinaustausch für Komplex <b>56 d</b> .....	56
Abbildung 51: Produkte der Ethenolyse sowie Selbstmetathese von Ölsäuremethylester <b>54</b> .....	58
Abbildung 52: In der Ethenolyse von Ölsäuremethylester <b>54</b> getestete bis-NHC-Komplexe.....	59
Abbildung 53: Primär- und Sekundärprodukte der Ethenolyse von Squalen <b>43</b> .....	63
Abbildung 54: In der Ethenolyse von Squalen <b>43</b> getestete Grubbs-Komplexe.....	64
Abbildung 55: Gaschromatogramm der Reaktionslösung der Ethenolyse von Squalen <b>43</b> .....	65
Abbildung 56: Produkte der Ethenolyse von Naturkautschuk <b>46</b> .....	68
Abbildung 57: Schematische Darstellung der Ethenolyse von Liquid Natural Rubber <b>79</b> und Naturkautschuk <b>46</b> .....	69
Abbildung 58: Produkte der Ethenolyse von Naturkautschuk <b>46</b> .....	71
Abbildung 59: $^1\text{H}$ -NMR des Isoprentrimers <b>71</b> .....	72
Abbildung 60: Aufbau eines Radialreifens.....	73
Abbildung 61: Durchschnittliche Zusammensetzung eines modernen PKW-Reifens. <sup>131</sup> .....	74
Abbildung 62: Schematische Darstellung der Ethenolyse von vulkanisiertem Naturkautschuk.....	75
Abbildung 63: In der Ethenolyse von Altreifengranulat getestete Katalysatoren.....	76
Abbildung 64: Ethenolyse von Altreifengranulat <b>75</b> .....	76
Abbildung 65: Ausschnitt aus $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines Altreifenabbauproduktes.....	84
Abbildung 66: Gradienten HPLC einer Produktmischung nach einstufiger Ethenolyse-Reaktion (gemessen von Frau Dipl.-Ing. Heike Jansohn).....	85
Abbildung 67: Schematische Darstellung der Acyclischen Dien-Metathese-Polymerisation.....	88
Abbildung 68: Schematische Darstellung der Produkte der ADMET-Polymerisation der Ethenolyse- Produkte von Altreifengranulat <b>75</b> .....	89
Abbildung 69: Im Rahmen der Arbeit synthetisierte $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexe.....	93
Abbildung 70: Schematische Darstellung der Ethenolyse von Squalen <b>43</b> , Naturkautschuk <b>46</b> und Altreifenkautschuk <b>75/76</b> .....	94
Abbildung 71: Vor der Arbeit bekannte Syntheseroute zur Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ -Komplexen <b>27</b> .....	95
Abbildung 72: Vereinfachte Syntheseroute zur Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})(\text{CHPh})]$ - Komplexen.....	96
Abbildung 73: Primär- und Sekundärprodukte der Ethenolyse von Squalen <b>43</b> .....	98
Abbildung 74: Schematische Darstellung der Ethenolyse von vulkanisiertem Kautschuk.....	99
Abbildung 75: Schematische Darstellung der Ethenolyse von Liquid Natural Rubber <b>79</b> beziehungsweise Naturkautschuk <b>46</b> .....	99
Abbildung 76: Schematische Darstellung der Ethenolyse von vulkanisiertem Kautschuk.....	100
Abbildung 77: Representative GC-trace from squalene ethenolysis.....	119
Abbildung 78: Representative GC-trace from squalene ethenolysis using Grubbs-Hoveyda complex <b>17</b> .....	120
Abbildung 79: List of complexes employed in squalene ethenolysis.....	123
Abbildung 80: $^1\text{H}$ NMR spectrum of oligoisoprene ( $n = 6$ ) <b>74</b> .....	128
Abbildung 81: $^1\text{H}$ NMR spectrum of oligoisoprene-mixture obtained from 1 ethenolysis step.....	128
Abbildung 82: $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of oligoisoprene-mixture obtained from 1 ethenolysis step.....	128
Abbildung 83: $^1\text{H}$ NMR spectrum of oligoisoprene-mixture obtained from 2 ethenolysis steps.....	134
Abbildung 84: $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of oligoisoprene-mixture obtained from 2 ethenolysis steps.....	135
Abbildung 85: $^1\text{H}$ NMR spectrum of oligoisoprene-mixture obtained from 1 ethenolysis step.....	136
Abbildung 86: $^1\text{H}$ NMR spectrum of oligoisoprene-mixture obtained from 2 ethenolysis steps.....	137

---

Stefanie Wolf

17.12.2012

Pfälzerstraße 26

67551 Worms

### Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

.....

*Stefanie Wolf*

---



---

Stefanie Wolf

17.12.2012

Pfälzerstraße 26

67551 Worms

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

.....

*Stefanie Wolf*

---



---

# LEBENS LAUF

## Persönliche Daten

Geburtsdatum und -ort: 28. Dezember 1982, Worms

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: ledig

## Wissenschaftliche Tätigkeit / Promotion

11/2008 – 04/2012      Wissenschaftliche Mitarbeiterin und Doktorandin  
TU Darmstadt, Fachrichtung Anorganische Chemie  
Fachgebiet Homogene Katalyse und Organometallchemie  
(Arbeitsgruppe Prof. Dr. Herbert Plenio)  
Arbeitsgebiet:  
*Ethenolyse von Naturkautschuk und Altreifengranulat*  
*Entwicklung eines effizienten Katalyse-Systems zur*  
*Umsetzung von trisubstituierten Olefinen mittels*  
*Ethenolyse-Reaktion*

## Studium

10/2002 – 09/2008      Chemie (Diplom), Technische Universität Darmstadt  
Studienschwerpunkte: Anorganische Chemie,  
Makromolekulare Chemie  
09/2008      Abschluss der Diplomingenieurprüfung  
03/2008 – 09/2008      Diplomarbeit: *Untersuchungen zum Donorvermögen*  
*N-Heterocyclischer Carbene an Rhodium-NHC-Komplexen*  
TU Darmstadt, Fachrichtung Anorganische Chemie  
Betreuender Hochschullehrer: Prof. Dr. Herbert Plenio

---

---

02/2008	Absolvierung der mündlichen Diplomprüfungen
09/2004	Absolvierung des Vordiploms

### **Schulbildung**

04/2002	Allgemeine Hochschulreife
1993-2002	Eleonoren-Gymnasium Worms
1989-1993	Grundschule Worms-Herrnsheim

---